N° d'ordre 124

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Éric GISQUET

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. LILLE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1re Thèse : Action des rayonnements ionisants sur l'oxyde de nickel. Modification des propriétés chimisorptives.

2e Thèse : Le temps atomique.

Soutenues le 5 juillet 1968, devant la Commission d'Examen :

MM. M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président.*

M. HAGENMULLER, Professeur ..... } *Examinateurs.*

M. DESTRIAU, Professeur ..... }

— 1968 —

N° d'ordre 124

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Éric GISQUET

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. LILLE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1re Thèse : Action des rayonnements ionisants sur l'oxyde de nickel. Modification des propriétés chimisorptives.

2e Thèse : Le temps atomique.

Soutenues le 5 juillet 1968, devant la Commission d'Examen :

MM. M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président.*

M. HAGENMULLER, Professeur ..... } *Examinateurs.*

M. DESTRIAU, Professeur..... }

— 1968 —

UNIV.
LAVAL
QUE.

UNIVERSITE
DE BORDEAUX

F A C U L T E D E S S C I E N C E S

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. DANGEARD
M. CAU
M. GENEVOIS

Professeurs -

M. BRUS ..... Chimie
M. AVEL ..... Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET ..... Physique générale
M. ROGER ..... Mécanique rationnelle
M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales
M. LAFON ..... Physiologie générale
M. BOUNHIOL ..... Biologie animale
M. SERVANT ..... Physique
M. CALAS ..... Chimie organique
M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT ..... Chimie physique
M. SCHOELLER ..... Géologie
M. DAVID ..... Physiologie végétale
M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR ..... Biologie animale
M. VIGNEAUX ..... Géologie
M. PANOUSE ..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et chimie agricole
M. RISS ..... Mathématiques
M. GUIZONNIER ..... Physique
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale
M. SEMIROT ..... Astronomie
M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
M. CREAC'H ..... Biologie animale
M. LOUDETTE ..... Mécanique physique
M. PATY ..... Chimie

M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. BAGANAS .....Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. LAFARGUE ..... Physique - C.S.U. de PAU
M. ENNOUCHI ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME ..... Botanique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. DESCHAMPS ..... Chimie - C.S.U. de PAU
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND ..... Chimie
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie
M. MAYER ..... Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN ..... Géologie
M. LOCHET ..... Physique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
Mlle LAFFITTE ..... Physique
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique
M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. BONASTRE .....Chimie - C.S.U. de PAU
M. BARETS .....Biologie animale
M. GROMB ..... Chimie - C.S.U. de PAU
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique

M. MENNRATH ..... Physique
M. ANDRE ..... Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. N ..... Biochimie
M. N ..... Informatique
M. N..... Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU GAYON Pascal..... Chimie oenologie
M. DUPUY ..... Physique - C.S.U. de PAU
M. LACAZE ..... Physique - C.S.U. de PAU
Mlle DUTRIEU ..... Physiologie animale
M. RAULT ..... Chimie minérale
Mme PETIT ..... Physique
M. BERNET ..... Génétique
M. GOMEL ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BABIN ..... Physique - C.S.U. de PAU
M. FRESNEL ..... Mathématiques
M. MOYES ..... Géologie
M. LUTZ ..... Botanique
M. MOULINES ..... Chimie
M. METRAS ..... Chimie - C.S.U. de PAU
M. POUCHARD ..... Chimie minérale
M. SARDOS ..... Physique
M. MATTENET ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU
M. LESCA ..... Mathématiques
M. ARTOLA ..... Mathématiques
M. DUMERY ..... Mécanique
M. DE MAHTAN ..... Mathématiques
M. BECKER ..... Mathématiques
M. N ..... Physique - C.S.U. de PAU
M. N ..... Physique théorique
M. N ..... Physique théorique
M. N ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

AVANT - PROPOS

--:-:-:--

Ce travail a été effectué au Département de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux que dirige Monsieur le Professeur PACAULT. Je suis heureux de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli parmi ses chercheurs.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur HAGENMULLER de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Monsieur le Professeur DESTRIAU, qui dut m'initier aux travaux de recherche, me fit bénéficier de ses conseils et de ses critiques toujours constructifs. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également Monsieur le Professeur CREAC'H et Monsieur le Professeur SIMONOFF qui ont aimablement mis à ma disposition leurs sources de radiations.

Que mes camarades de laboratoire et le personnel technique soient remerciés de leur précieuse collaboration.

-:-:-:-:-:-:-

PREMIERE THESE

ACTION DES RAYONNEMENTS IONISANTS SUR L'OXYDE DE NICKEL

MODIFICATION DES PROPRIETES CHIMISORPTIVES

S O M M A I R E

-:-:-:-

CHAPITRE I - POSITION DU PROBLEME CONSIDERE DANS LA THESE 1

I - Généralités sur la catalyse hétérogène et la chimisorption..... 2

A. Chimisorption des gaz sur des solides conducteurs..... 2

B. Chimisorption des gaz sur les semi-conducteurs..... 3

C. Chimisorption sur les isolants..... 5

II - Action des radiations sur les solides..... 5

III - Modifications par irradiation des propriétés texturales, chimisorptives et catalytiques des solides..... 6

A. Modifications des propriétés texturales et structurales..... 8

1°) Les isolants..... 8

2°) Les semi-conducteurs..... 9

B. Modifications des propriétés chimisorptives et catalytiques..... 10

1°) Les isolants..... 10

2°) Les semi-conducteurs..... 12

a) Théorie électronique de la catalyse appliquée à l'action des radiations ionisantes sur les semi-conducteurs..... 13

b) exemples variés..... 15

IV - Conclusion

CHAPITRE II - DEFINITION DES ECHANTILLONS - MESURES PHYSICOCHIMIQUES PRECISANT LEUR TEXTURE, LEUR NATURE ET LEURS PROPRIETES..... 21

I - Provenance et fabrication des échantillons.... 21

II - Diagrammes de rayons X..... 23

III - Surfaces spécifiques..... 23

A. Isothermes d'adsorption..... 23

B. Variations des surfaces spécifiques en fonction de divers traitements..... 25

IV - Répartition de pores..... 27

A. Principe du calcul. Méthode de BARRETT, JOYNER et HALENDA..... 27

B. Mise en oeuvre du calcul..... 33

C. Résultats..... 38

V - Dosage des cations Ni^{3+}..... 38

A. Principe du dosage..... 39

B. Réalisation pratique..... 43

C. Mode opératoire..... 44

1°) Formation d'iode à partir des solutions chlorhydriques d'iodure..... 44

2°) Etude des conditions de dosage des cations Ni^{3+} à la surface de l'oxyde de nickel..... 47

3°) Conclusions..... 51

D. Résultats expérimentaux..... 53

1°) Variation du rapport 100 Ni^{3+}/Ni en fonction de la température θ. 53

2°) Variation du rapport 100 Ni^{3+}/Ni en fonction de la surface spécifique..... 53

VI - Mesure du rapport O/Ni..... 57

A. Methode..... 57

B. Résultats..... 57

1°) Variation du rapport O/Ni en fonction de la température θ.. 57

2°) Variation du rapport O/Ni en fonction de la surface spécifique..... 59

3°) Variation du rapport O/Ni en fonction du rapport 100 Ni^{3+}/Ni.. 59

C. Discussion des résultats..... 59

VII - Conclusions..... 61

CHAPITRE III - MODIFICATIONS DES PROPRIETES TEXTURALES ET CHIMISORPTIVES PAR IRRADIATION..... 63

I - Dosimétrie..... 63

A. Unités..... 63

B. Changements d'unités..... 64

C. Le dosimètre de FRICKE..... 65

D. Conversion des doses absorbées par différents matériaux..... 67

II - Irradiations et modifications produites..... 67

A. Appareillage utilisé..... 69

B. Mesures de surfaces spécifiques par la méthode BET avant et après irradiation.. 69

C. Variation du nombre de cations Ni^{3+} par irradiation gamma ou X..... 70

1°) Résultats..... 70

a) Irradiation à l'air libre..... 70

- par les rayons gamma..... 70
- par les rayons X..... 73

b) Irradiation sous atmosphère contrôlée..... 77

c) Guérison des défauts créés 79

2°) Interprétation et discussion... 83

a) Vitesse d'établissement de l'équilibre électronique sous irradiation.. 84

b) Quantité de gaz chimisorbée en fonction des conditions d'irradiation (position du point M)... 85

c) Quantité de gaz chimisorbée en fonction de la position du niveau de FERMI avant irradiation.. 87

d) Variation de la quantité de gaz chimisorbée sous irradiation en fonction de la pression d'oxygène. 88

e) Processus de guérison.... 88

3°) Conclusions..... 89

CONCLUSION GENERALE..... 91

BIBLIOGRAPHIE..... 93

-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME CONSIDERE DANS LA THESE

-:-:-:-:-

L'étude de l'évolution des propriétés catalytiques de solides irradiés, présente beaucoup d'intérêt dans le cadre d'un laboratoire de cinétique et catalyse. Nous avons donc entrepris un travail dans ce sens.

Nous pensons que les rappels bibliographiques que nous donnerons sont nécessaires par suite des problèmes très particuliers posés par les irradiations. D'ailleurs, ces rappels nous ont permis de voir dans quel sens nous orienterions nos recherches concernant le sujet suivant : Action de rayonnements ionisants sur l'oxyde de nickel. Modifications des propriétés chimisorptives".

Dans un premier paragraphe, nous donnerons quelques généralités sur la catalyse hétérogène et la chimisorption. Le second sera consacré à l'analyse de l'action des radiations sur les solides ; le troisième, aux modifications par irradiation des propriétés chimisorptives des solides et de leurs propriétés catalytiques ; enfin, le quatrième donnera nos conclusions.

I - GENERALITES SUR LA CATALYSE HETEROGENE ET LA CHIMISORPTION

En catalyse hétérogène, le catalyseur et le milieu réagissant ne se trouvent pas dans la même phase. Donc, le catalyseur ne pouvant agir "de loin", il faut que l'une au moins des étapes du mécanisme cinétique ait lieu sur la surface de séparation.

Cela suppose que des molécules ou radicaux du milieu réagissant viennent à la surface du catalyseur et soient plus ou moins retenus par elle.

Le phénomène doit les modifier chimiquement de façon suffisante pour que la vitesse à laquelle ceux-ci réagissent devienne différente. Une simple physisorption serait sans doute inefficace. On doit envisager une chimisorption : le gaz réagit chimiquement avec les atomes de la surface du catalyseur (pour que le gaz ne réagisse qu'avec ceux-là, il faut que la réaction chimique superficielle produise une barrière de potentiel s'opposant à la progression de la réaction dans la masse ; la vitesse de progression devenant, de ce fait, pratiquement nulle, tout le gaz réagit sur la surface avant de réagir avec le volume intérieur du solide catalyseur). Un équilibre chimique se réalise donc entre le gaz et le catalyseur.

A. CHIMISORPTION DES GAZ SUR DES SOLIDES CONDUCTEURS

Un métal qui peut donner des électrons - on dira "donneur" - doit avoir tendance à retenir chimiquement des molécules de type électrophile. Si la différence entre le caractère donneur du métal et accepteur des molécules est élevé,

il peut se produire une réaction chimique au sens habituel du terme.

Les métaux de transition, du fait des orbitales d libres, peuvent agir soit comme donneurs, soit comme accepteurs.

Ces phénomènes se traduisent par des modifications des propriétés liées à la configuration électronique. Ainsi, à température constante, la magnétisation du nickel décroît (linéairement) avec la quantité d'hydrogène chimisorbé, à raison de deux trous du niveau 3 d par molécule chimisorbée ; cela paraît signifier que la molécule se chimisorbe en se dissociant en deux hydrogènes atomiques (1). De même, la chimisorption du benzène sur le nickel supprime six trous ; le benzène doit donc se chimisorber sur le nickel par ses six électrons π.

Il faut également que les atomes de la face cristalline de la surface du catalyseur soient arrangés de manière adéquate. Ainsi, dans le cas du benzène, si la molécule se chimisorbe "à plat", il faut que les atomes du réseau dessinent un hexagone régulier dont les côtés aient une longueur peu différente de celle des liaisons C-C du benzène (2).

B. CHIMISORPTION DES GAZ SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

Dans un semi-conducteur, les bandes pleines et les bandes vides ne chevauchent pas. La conductivité provient presque uniquement des niveaux d'impuretés (du moins pour les semi-conducteurs extrinsèques), c'est-à-dire du passage d'électrons de niveaux donneurs dans la bande de conduction

pour le type N, de la bande de valence sur des niveaux accepteurs dans le type P.

On a tendance à penser que les molécules électrophiles peuvent se chimisorber sur les semi-conducteurs du type N. Ce faisant, elles provoquent l'apparition d'une couche électriquement négative produisant une barrière de potentiel empêchant, quand elle est assez haute, le passage de nouveaux électrons ; il s'établit un équilibre. L'oxygène est chimisorbé suivant ce processus par un oxyde semi-conducteur N comme l'oxyde de zinc (impur) ZnO ; comme prévu, la conductibilité du solide baisse pendant la chimisorption du gaz. Mais il arrive aussi que le même gaz, l'oxygène, soit chimisorbé sur un oxyde semi-conducteur P tel que l'oxyde de nickel (impur), NiO. Aussi, faut-il envisager également une oxydation superficielle des cations Ni^{2+} en Ni^{3+} (ou de même, de Cu^{+} en Cu^{2+} dans le cas de Cu_2O) et donc une mise en oeuvre des électrons de la bande de valence : la conductivité du solide, cette fois, croît.

Dans la théorie électronique de la catalyse, WOLKENSTEIN (3), envisage deux types de chimisorption :

- Dans la chimisorption "faible", une "particule" chimisorbée demeure électriquement neutre, ce qui signifie que la liaison chimique est assurée sans que soit engagé un électron ou un trou positif du réseau.

- Dans la chimisorption "forte" de type dit "n", un électron du réseau est engagé dans la liaison entre le gaz et le solide et de même, un trou positif dans une chimisorption "forte" de type dit "p".

$N°$, N^+ et N^-, désignant les nombres de ces différentes liaisons, les quantités $N°$, N^+ et N^- ne sont pas indépendantes ; leurs valeurs varient suivant la position du niveau de FERMI à la surface du solide. Les propriétés catalytiques étant liées, selon WOLKENSTEIN, aux liaisons faibles, le pouvoir catalytique est maximum quand N_o est maximum, donc pour une position bien définie du niveau de FERMI.

C. CHIMISORPTION SUR LES ISOLANTS

On considère maintenant le cas des milieux sans charges mobiles.

On envisage des mécanismes du même type que ceux de la catalyse par un acide en phase homogène : les sites catalytiques seraient des sites acides de BRONSTEDT ou LEWIS de la surface du solide. On peut, en effet, doser cette acidité et vérifier que le pouvoir catalytique varie dans le même sens qu'elle. On sait également que les composés basiques sont des poisons notoires des alumines utilisées pour le craquage catalytique des pétroles.

II - ACTION DES RADIATIONS SUR LES SOLIDES

Divers types de défauts peuvent être créés dans les solides par des radiations de grande énergie.

La conférence internationale de Genève (4), en 1955, les a classés de la manière suivante :

1 - des sites vacants créés par collision entre les

atomes du réseau et des particules de grande énergie,

2 - des atomes intersticiels, déplacés de leur position d'équilibre

3 - des atomes d'impuretés engendrés par transmutation sous l'action des neutrons

4 - des atomes ayant permuté de place

5 - des effets d'ionisation : par passage de particules chargées ou de rayons gamma à travers le solide, il peut y avoir une importante ionisation et excitation électronique.

Les particules chargées et les rayons gamma agissent surtout sur le cortège électronique, par contre, les neutrons provoquent principalement des déplacements et, secondairement, une ionisation ; WEISZ admet qu'avec une dose de $7,5.10^{18}$ neutrons par centimètre carré, 1 % des atomes sont déplacés (5).

III - MODIFICATIONS PAR IRRADIATION DES PROPRIETES TEXTURALES, CHIMISORPTIVES ET CATALYTIQUES DES SOLIDES.

De nombreux travaux ont déjà été effectués dans ce domaine. Nous avons cependant constaté qu'il était difficile d'en donner une explication "cohérente" globale ; c'est-à-dire ne concernant pas seulement l'action d'un rayonnement donné sur un solide donné. Nous essaierons, quant à nous, de relier entre eux les divers travaux que nous citerons.

Nous pensons que l'étude de l'action des radiations

sur les solides peut amener à une meilleure compréhension de nombreux phénomènes. En effet, nous pouvons faire varier, sélectivement, certains paramètres. Ceci, bien sûr, dépend du rayonnement utilisé, ainsi, pour des cibles de numéro atomique supérieur à 30, l'énergie dissipée en déplacement est nulle pour les rayons gamma, mais de l'ordre de 90 % avec les neutrons (6) ; par contre, si nous utilisons des rayons X, les effets ne sont que des ionisations, par conséquent nous modifions probablement le nombre de porteurs sans pour autant altérer les paramètres géométriques du corps irradié, comme cela pourrait être le cas par dopage.

Donc, de telles études ont un intérêt théorique, mais également plus pratique, à savoir industriel, en modifiant les vitesses de certaines réactions.

Mais, alors, se pose le problème de la rentabilité qui n'est pris en considération que secondairement en recherche fondamentale, dans le cadre d'organismes d'Etat (mis à part certains organismes spécialisés). Ceci, bien sûr, laisse une grande indépendance aux chercheurs et permet à des idées très nouvelles de voir le jour. Nous pensons, néanmoins, qu'une liaison plus étroite avec l'industrie permettrait d'accroître le nombre de résultats "tangibles". L'indépendance féconde ne se conçoit que dans le cadre d'un grand laboratoire où tous les efforts de recherche sont focalisés vers un domaine très restreint ; ceci étant probablement l'exception.

Dans nos rappels bibliographiques, nous aborderons, en premier lieu, les modifications des propriétés texturales et structurales.

A. MODIFICATION DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES.

Précisons qu'à priori l'on ne peut vraiment attendre de telles modifications qu'avec certains rayonnements (neutrons).

Envisageons le cas des isolants.

1° - Les isolants

C'est pour ces matériaux que nous constaterons les variations les plus importantes.

Selon DALMAI (7), par irradiation de gels de silice avec un flux de neutrons (dose de 3.10^{19} neutrons thermiques par centimètre carré, $0,8.10^{19}$ neutrons d'énergie comprise entre 0,4 eV et 1 M eV par centimètre carré, $0,68.10^{17}$ neutrons rapides par centimètre carré, $1,2.10^{13}$ rads de rayons gamma) la surface spécifique d'un xérogel passe de 770 à 620 m^2/g et celle d'un aérogel de 170 à 53 m^2/g.

Selon BOURY (8), l'irradiation gamma d'aérogels entraîne des variations de leur surface spécifique, mais celles-ci sont chaotiques et peu significatives ; par contre, dans le cas de gels mixtes de silice alumine, une dose de 460 mégarads fait passer la surface spécifique de 526 à 469 m^2/g. Avec les mêmes gels, une dose de 10^{18} neutrons rapides par centimètre carré entraîne une diminution de la surface spécifique de 526 à 500 m^2/g.

Les variations observées sont donc importantes, mais si l'on peut penser à un frittage par les neutrons (5) (6), par contre, on comprend plus difficilement l'effet des rayons gamma ; il est d'ailleurs probable que les différences observées dans ce cas ne sont qu'apparentes et dues à de véritables "réactions chimiques" provoquées par l'irradiation (coupures de liaisons .....).

Considérons, maintenant, le cas des semi-conducteurs.

2° - Les semi-conducteurs

MASON (9) a observé que, par irradiation avec des électrons, la surface spécifique d'un oxyde cuivreux, Cu_2O, augmentait de 2 à 3 m^2/g.

TAYLOR et WETHINGTON (10) ont mis en évidence une variation de la surface spécifique de 4,1 à 4,3 m^2/g pour de l'oxyde de zinc, ZnO, irradié sous vide par une dose de 5.10^{22} eV/g de rayons gamma. Par contre, DRAN (11) n'en a pas observé pour de l'oxyde de zinc, ZnO et de l'oxyde de nickel, NiO, irradié sous vide avec la même dose de rayons gamma.

Quant aux modifications structurales, elles ont été étudiées par BENES (12). Il a constaté qu'après irradiation sous vide d'oxyde de nickel avec des neutrons (dose égale à 3.10^{18} neutrons par centimètre carré), l'examen des diagrammes de DEBYE-SCHERRER de ces échantillons montre une évolution du profil des raies 110 et 200 sans que l'intensité intégrale des raies varie, il y aurait donc

une légère modification des paramètres de la maille.

Nous pouvons tout de même dire que les modifications structurales et texturales des semi-conducteurs, soumis à des radiations, sont très faibles.

B. MODIFICATION DES PROPRIETES CHIMISORPTIVES ET CATALYTIQUES

La majorité des publications envisagées montre que les résultats de la littérature entrent rarement dans le cadre d'une théorie générale et peuvent même paraître contradictoires. Nous pensons que la coordination entre ces données est intéressante ; nous la ferons dans le cas des semi-conducteurs ; elle est, par contre, beaucoup plus difficile pour les isolants et nous citerons seulement divers exemples.

1° - Les isolants

Nous pouvons faire la remarque générale suivante : la durée de vie des modifications créées sera plus grande que dans le cas des semi-conducteurs, étant donné la moins grande mobilité des charges électriques dans ces milieux.

Les phénomènes catalytiques sont généralement liés à l'acidité de la surface ; nous constaterons que les différences observées sont analysées en fonction de celle-ci.

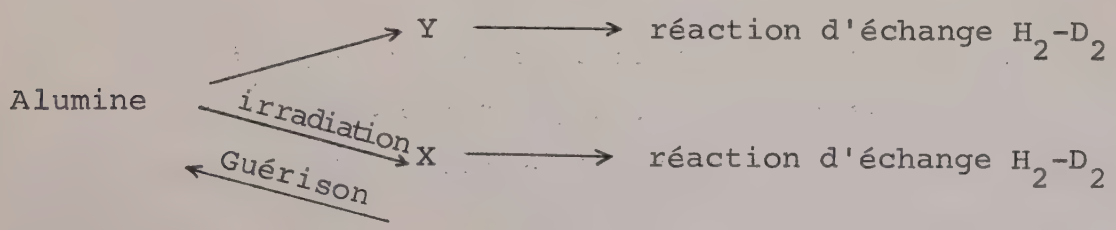
Les rayons X font croître l'acidité des gels de silice (13) ainsi que leur activité catalytique dans la polymérisation de l'isobutylène, les durées de vie des défauts

sont de l'ordre d'une heure à 100°C.

Selon PRETTRE et ses collaborateurs (14), les neutrons diminuent le pouvoir catalytique d'une silice-alumine dans la réaction de décomposition de l'acide formique en oxyde de carbone et en eau ; les photons gamma le font croître ou décroître suivant la température de prétraitement mais, dans tous les cas, l'acidité varie dans le même sens que le pouvoir catalytique.

Selon TAYLOR et KOHN (15), les propriétés catalytiques de la Υ alumine à -78°C, dans la réaction d'échange isotopique H_2-D_2, seraient sept fois plus élevées après irradiation gamma sous vide par une dose aussi faible que 6.10^{18} eV/g. A la température ambiante, les propriétés catalytiques reviennent à leur niveau primitif au bout de 48 à 96 heures. Pour cette même réaction d'échange, les neutrons ou les photons gamma produisent également un accroissement considérable de l'activité catalytique de diverses silices (16).

Citons également les travaux de STEELE (17) qui précise que les sites créés par irradiation d'alumine sont différents de ceux qui favorisent la réaction d'échange H_2-D_2 sur des échantillons non irradiés ; c'est-à-dire que l'on pourrait avoir le schéma suivant :



Y représentant les centres actifs de l'alumine non irradiée, X les centres actifs de l'alumine irradiée.

Nous voyons donc que l'interprétation donnée dans les divers cas revient à admettre que, par irradiation, il y a coupure de liaisons, formation de radicaux créant des centres actifs qui modifient les activités catalytiques.

Envisageons maintenant le cas des semi-conducteurs.

2° - Les semi-conducteurs

Nous pensons que le problème peut être abordé de deux façons différentes :

- La première consiste à expliquer les phénomènes observés sans les insérer dans le cadre d'une théorie générale. Ceci entraîne une comparaison difficile entre les divers travaux et la juxtaposition de résultats à première vue contradictoires.

- La seconde consiste à interpréter les divers travaux dans le cadre d'une théorie générale de la modification des propriétés électroniques des catalyseurs par irradiation. L'avantage de cette démarche est que l'on peut comparer et rapprocher les expériences des divers auteurs. Malheureusement, dans le domaine ici considéré, les théories générales sont rarement quantitatives et la valeur des interprétations données à partir de celles-ci s'en trouve diminuée . Nous pensons néanmoins que cette synthèse est intéressante et nous envisagerons le problème sous cet angle.

Rappelons la théorie utilisée.

a) Théorie électronique de la catalyse appliquée à l'action des radiations ionisantes sur les semi-conducteurs (18).

WOLKENSTEIN, partant de sa théorie électronique de la catalyse (3), a expliqué les modifications des propriétés chimisorptives et catalytiques des catalyseurs soumis à des rayonnements (18). Les conclusions concernant l'équilibre d'adsorption, sont les suivantes :

Soit P_o la pression d'équilibre d'un gaz régnant au-dessus d'un semi-conducteur avant irradiation, P la pression correspondante pendant l'irradiation. Soit ε la distance du niveau de FERMI à la bande de conduction avant irradiation et M un point fonction des "conditions d'irradiation". Les équations de la théorie, pour un faible recouvrement, conduisent à la figure 1, dans le cas d'un gaz accepteur, et à la figure 2, dans le cas d'un gaz donneur.

Le système revient à son état initial lors de l'arrêt de l'irradiation.

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- pour un semi-conducteur irradié dans des conditions données (point M fixe), mais dont les positions du niveau de FERMI sont différentes, nous pouvons avoir adsorption ou désorption.

- pour un semi-conducteur, dont la position du niveau de FERMI est fixée, mais qui est irradié dans des conditions différentes (point M se déplaçant), il y a possibilité d'adsorption ou de désorption.

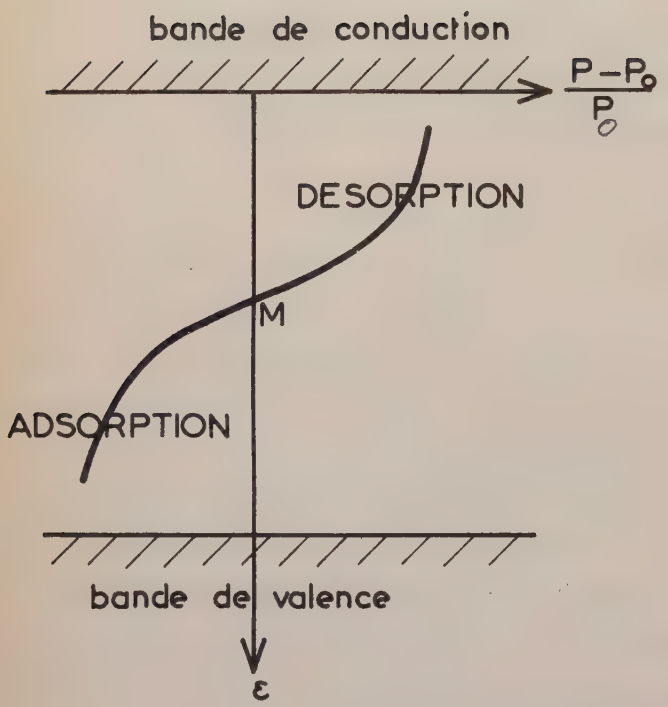


Figure 1

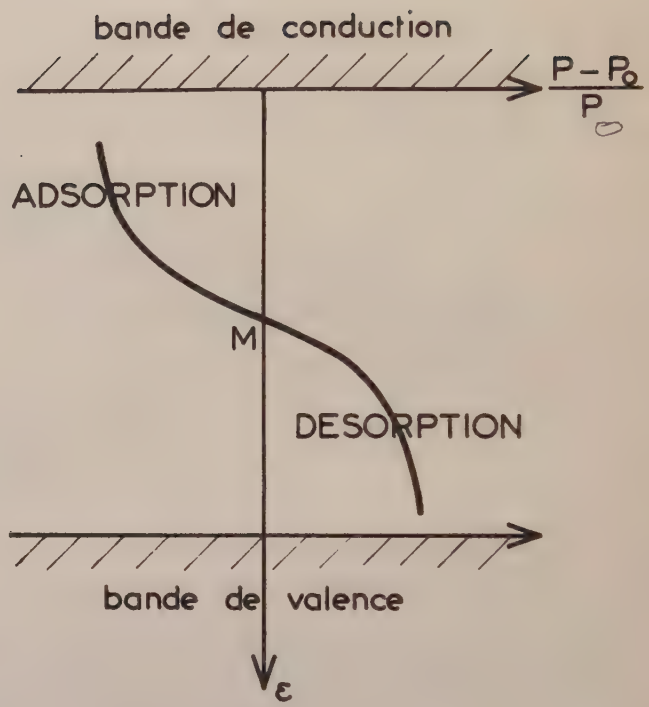


Figure 2

Nous voyons bien l'inconvénient d'une telle théorie : elle reste qualitative.

b) Exemples variés

- OXYDE DE TITANE -

SPIVACK (19) a irradié avec les rayons gamma du cobalt 60 (dose égale à 3.10^5 rads/heure de l'anatase, TiO_2, semi-conducteur N). L'étude de la chimisorption d'oxygène sous irradiation (pressions variant de 38 à 610.10^{-3} mm de Hg) a montré que la variation de la pression en fonction du temps d'irradiation obéissait à une loi du type ELOVICH. L'explication donnée est, qu'à la suite de l'ionisation, les électrons libérés forment avec l'oxygène des ions négatifs, donnant naissance à une barrière de potentiel. Cette dernière augmentant au fur et à mesure de la chimisorption, on atteint un état stationnaire. Les auteurs notent qu'après irradiation, il n'y a pas de désorption : l'état produit est métastable.

- ANHYDRIDE CHROMIQUE -

NACHMAN (20) a constaté que, par irradiation de Cr_2O_3, dans un réacteur nucléaire, il y avait chimisorption d'oxygène sur l'anhydride chromique et modification de l'activité catalytique de ce dernier dans la réaction de décomposition de l'eau oxygénée ; ceci n'ayant lieu que dans le cas d'une irradiation en présence d'oxygène. L'explication donnée par l'auteur est une radiochimisorption d'oxygène. Nous pensons cependant que le fait qu'il y ait seulement adsorption d'oxygène lorsque l'irradiation a lieu sous pression d'oxygène

peut s'interpréter dans le cadre de la théorie énoncée plus haut (18).

En effet, supposons que le niveau de FERMI du solide soit abaissé par une augmentation de la pression d'oxygène (gaz accepteur), nous aurons chimisorption (Fig. 1). Par contre, sous vide le niveau de FERMI remonte, faisant diminuer la quantité d'oxygène chimisorbé ; il n'y a plus chimisorption, il peut même y avoir désorption. Ce dernier point est en accord avec les résultats de NACHMAN (20) qui trouve que l'activité catalytique, vis à vis de la décomposition de H_2O_2, d'un échantillon irradié sous vide, est légèrement inférieure à celle de l'échantillon témoin dont l'activité catalytique est elle-même inférieure à celle des échantillons irradiés sous pression d'oxygène.

- OXYDE DE ZINC -

De nombreuses études ont été effectuées sur cet oxyde. BARRY (21) a trouvé que, par augmentation de la pression d'oxygène, on passait d'une photodésorption à une photoadsorption sous irradiation gamma. Ce qui est en accord avec la théorie énoncée plus haut (18) ; comme les résultats de KWAN (22) et de TERENIN (23), qui ont observé une photodésorption sur des échantillons réduits et une photoadsorption sur des échantillons oxydés.

Envisageons maintenant le travail de CHANDRA (24).

Au cours de l'irradiation gamma, à l'air, d'oxyde de zinc (dose égale à $5,9.10^6$ eV/cm^3), la résistance de l'oxyde

augmente puis diminue et atteint un palier. L'interprétation donnée est la suivante :

La chimisorption d'oxygène, dans un premier temps, se ferait avec capture d'électrons du réseau de l'oxyde, d'où augmentation de la résistance; dans un deuxième temps, l'oxygène adsorbé libèrerait des trous suivants :

$$O_2 \longrightarrow {}_2O^{--} + {}_4\text{trous}$$

et la résistance diminuerait jusqu'à la valeur constante obtenue quand la surface est saturée en oxygène. Ces derniers résultats ne sont pas explicables par la théorie générale (18).

- OXYDE DE NICKEL -

DRAN (10) a tracé les isothermes d'adsorption de l'oxygène sur un oxyde de nickel préalablement irradié sous vide par les rayons gamma du cobalt 60 (dose de l'ordre de 10^{22} eV/g). Ces isothermes sont du type FREUNDLICH, c'est-à-dire que la variation d'enthalpie, pour un recouvrement égal à 1/e est inversement proportionnelle aux pentes de ces isothermes. Etant donné qu'il observe une diminution de ces dernières pour des échantillons irradiés, cela signifie que l'enthalpie d'adsorption augmente, donc, selon la théorie électronique de la catalyse (3), que le niveau de FERMI s'élève et qu'il y a désorption d'oxygène par irradiation. Cela est tout à fait vraisemblable car l'oxyde de nickel utilisé est très stoechiométrique, donc son niveau de FERMI est élevé et la figure 1 montre qu'une désorption est très possible (ceci sera appuyé par les travaux de SIMNAD que nous étudierons ultérieurement).

MAXIM (25) a étudié l'action des neutrons sur l'oxyde de nickel et trouvé qu'il y avait, sous l'action de ce rayonnement, chimisorption d'oxygène fort, ceci étant en accord avec la théorie de WOLKENSTEIN (10).

YAMASHINA (26) a trouvé également une augmentation de la quantité d'oxygène chimisorbée sur l'oxyde de nickel irradié par les rayons gamma à l'air et, parallèlement, une augmentation de son activité catalytique vis à vis de la décomposition de l'eau oxygénée.

Nous abordons maintenant deux travaux dont les résultats paraissent contradictoires, mais qui ne le sont pas à la lumière de la théorie de WOLKENSTEIN (18).

YAMASHINA (28) observa que, par irradiation gamma d'oxyde de nickel préparé à 500°C (dose minimum absorbée égale à $5,8.10^7$ rads) la période d'induction de la réaction $NiO + H_2 \longrightarrow Ni + H_2O$, augmentait et que la vitesse de réduction diminuait quand la dose augmentait. Il nota également un accroissement de la quantité d'oxygène chimisorbée avec la dose.

Par contre, SIMNAD (27), ayant irradié préalablement un oxyde de nickel préparé à 1150°C avec des protons de 260 méga électrons volts (dose totale de 10^{16} protons par centimètre carré) a fait les constatations suivantes : la période d'induction de la réaction de réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène diminue et sa vitesse augmente.

D'autre part, FRETY (29) a trouvé, pour la même réaction, que la vitesse augmentait lorsqu'on soumettait l'oxy-

de à un traitement sous vide avant utilisation, c'est-à-dire après désorption d'oxygène. Ceci confirme la relation,entre la quantité d'oxygène chimisorbée et la période d'induction, et la vitesse de réaction,que l'on dégage des travaux de YAMASHINA (28).

Ainsi, les résultats de SIMNAD (27) montrent qu'il y a, dans son cas, désorption d'oxygène par irradiation alors que YAMASHINA (28) obtenait une adsorption.

Ces résultats sont explicables dans le cadre de la théorie de WOLKENSTEIN (18). En effet, l'oxyde de YAMASHINA étant préparé à basse température, on conçoit très bien qu'il y ait adsorption d'oxygène (le niveau de FERMI, avant irradiation, étant au-dessous du point M, fig. 1), alors que celui de SIMNAD, étant préparé à haute température, donne lieu à une désorption d'oxygène car la position de son niveau de FERMI, avant irradiation, est au-dessus du point M.

Par conséquent, nous remarquons qu'il est possible de modifier assez considérablement les propriétés des semi-conducteurs par irradiation et d'en donner une explication globale par la théorie de WOLKENSTEIN (18).

IV - CONCLUSION

A la vue de ces rappels bibliographiques, nous constatons que le manque d'homogénéité des résultats n'est pas aussi net que nous pourrions le penser au premier abord ; notamment, en ce qui concerne les oxydes semi-conducteurs pour lesquels les phénomènes observés relèvent d'une inter-

prétation globale. C'est cette raison qui nous a poussés à étudier l'"Action des rayonnements ionisants sur l'oxyde de nickel et les modifications de ses propriétés chimisorptives".

Nous avons constaté, dans certains travaux, que les modifications des propriétés chimisorptives se traduisaient par un phénomène nettement observable, à savoir le changement du degré d'oxydation des cations d'oxydes semi-conducteurs. Nous aborderons le problème sous cet angle.

Néanmoins, une bonne connaissance de l'oxyde étant nécessaire, nous préciserons, d'abord, ses propriétés texturales et structurales. Ensuite, nous étudierons la méthode de dosage des cations Ni^{3+} puis nous envisagerons les modifications chimisorptives apportées par irradiation de l'oxyde dans différentes conditions. Nous donnerons enfin une interprétation des résultats obtenus.

-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE II

DEFINITION DES ECHANTILLONS
MESURES PHYSICO-CHIMIQUES PRECISANT
LEUR TEXTURE, LEUR NATURE ET LEURS PROPRIETES

-:-:-:-:-

Dans ce chapitre, nous étudierons successivement le mode de préparation, les diagrammes de rayons X, les surfaces spécifiques, la répartition de pores, la mesure du rapport O/Ni et le dosage des cations Ni^{3+}, dans les oxydes de nickel que nous utilisons.

I - PROVENANCE ET FABRICATION DES ECHANTILLONS

Nous avons employé les produits suivants :

1° - Oxyde de nickel MERCK, très pur, que nous appellerons NiO_M.

2° - Oxyde de nickel obtenu par décomposition thermique à l'air libre de carbonate basique MERCK selon

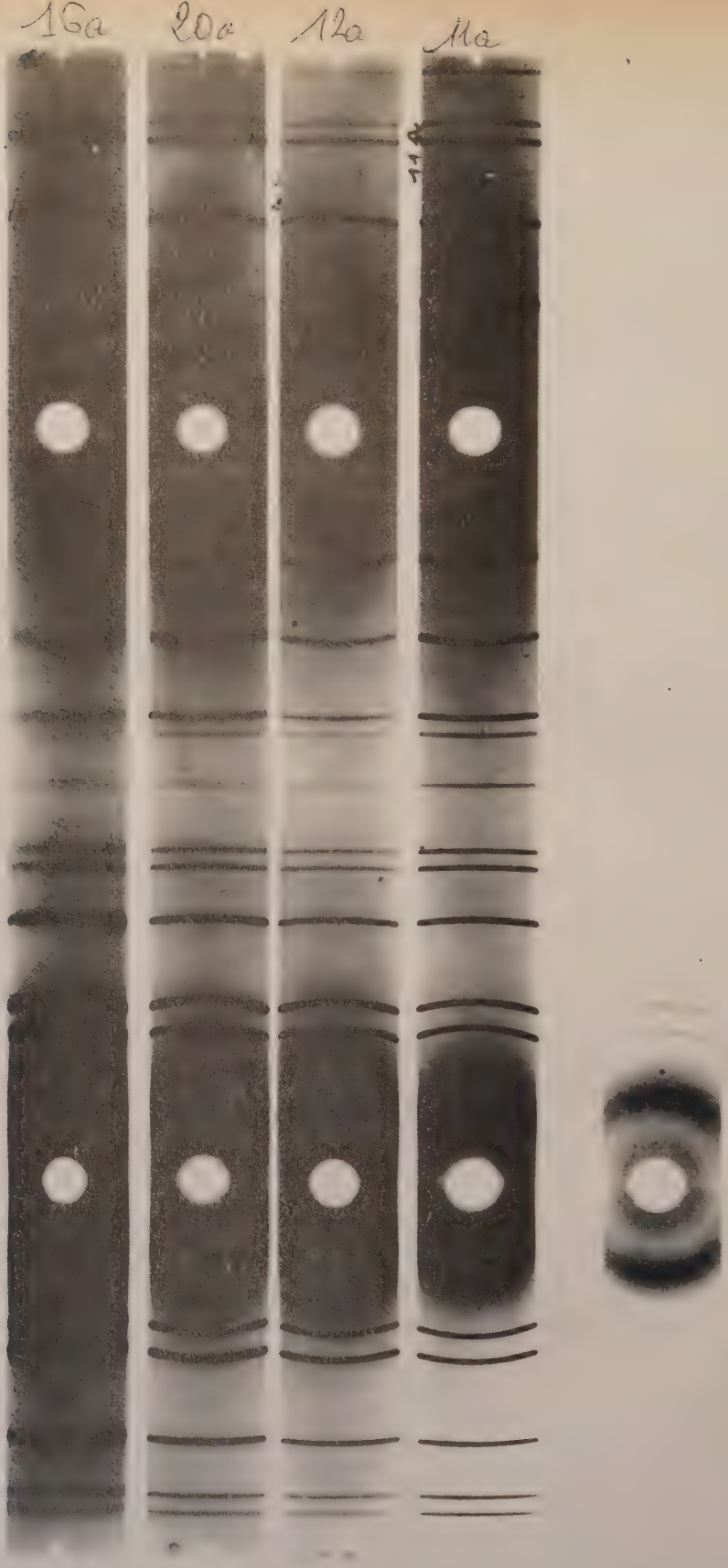


Figure 3

le processus suivant : chauffage pendant cinq heures à 200°C, puis pendant quatorze heures à des températures différentes θ.

Etant donné que les vitesses de chimisorption d'oxygène et les quantités chimisorbées sont fonction de θ, les échantillons sont "stabilisés" à la température θ par une trempe. Nous les appellerons NiO_{θ}.

II - DIAGRAMMES DE RAYONS X

Les diagrammes de DEBYE-SCHERRER effectués sur divers échantillons (fig. 3 ; les clichés 16a, 20a, 12a, 11a et M correspondent respectivement à $NiO_{(300)}$, $NiO_{(380)}$, $NiO_{(650)}$, $NiO_{(890)}$ et NiO_{M}) montrent que, par élévation de température, il y a seulement un affinement des raies, c'est-à-dire une cristallisation plus poussée. Cet affinement devient déjà net pour θ = 380°C. Par contre, le paramètre de la maille (l'oxyde de nickel est cubique) est constant à la précision des mesures ; nous avons trouvé la valeur 4,175 Å, celle donnée dans les tables est 4,177 Å.

La constance du paramètre tend à prouver que l'oxygène chimisorbé par l'oxyde de nickel n'est que superficiel car il ne provoque pas de distorsions dans la maille.

III - SURFACES SPECIFIQUES

A. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Pour une température donnée, on trouve que le volume v de gaz adsorbé varie en fonction du quotient P/P_o de la

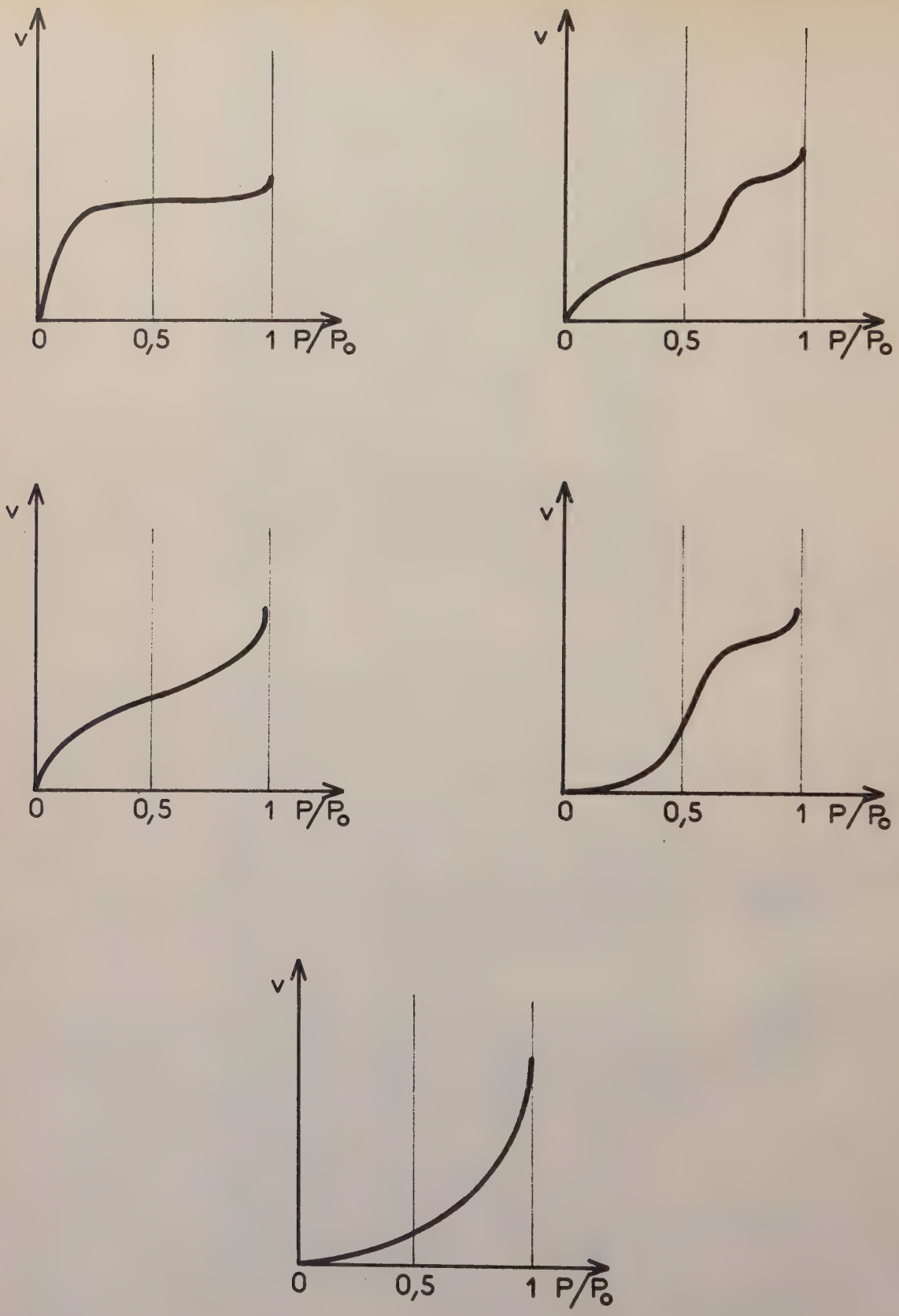


Figure 4

pression P sur la tension de vapeur saturante P_o de ce gaz.

Suivant les cas, les variations de v en fonction de P/P_o peuvent différer lors de la désorption (fig. 4). Les phénomènes d'hystérésis observés pour des rapports $P/P_o > 0,4$ peuvent être attribués à des différences de rayons entre l'orifice et l'intérieur des pores.

Dans la première partie de l'isotherme ($P/P_o < 0,3$), nous avons la relation bien connue de la théorie BET (30) :

$$\frac{P}{v\ (P_o - P)} = \frac{1}{C V_o} \left[1 + (C-1)\ \frac{P}{P_o}\right]$$

On en tire graphiquement la valeur v_o du volume occupé par une monocouche complète de gaz et, par conséquent, la surface du solide.

Nous avons fait faire un programme pour calculer rapidement cette donnée.

B. VARIATIONS DES SURFACES SPECIFIQUES EN FONCTION DE DIVERS TRAITEMENTS

Nous avons étudié les variations de la surface spécifique de NiO_θ en fonction de θ. Les résultats sont donnés dans le tableau I et représentés sur la figure 5. Nous observons un effondrement très rapide de la surface spécifique jusqu'à des températures de l'ordre de 400°C, correspondant à la restructuration observée dans les diagrammes de rayons X.

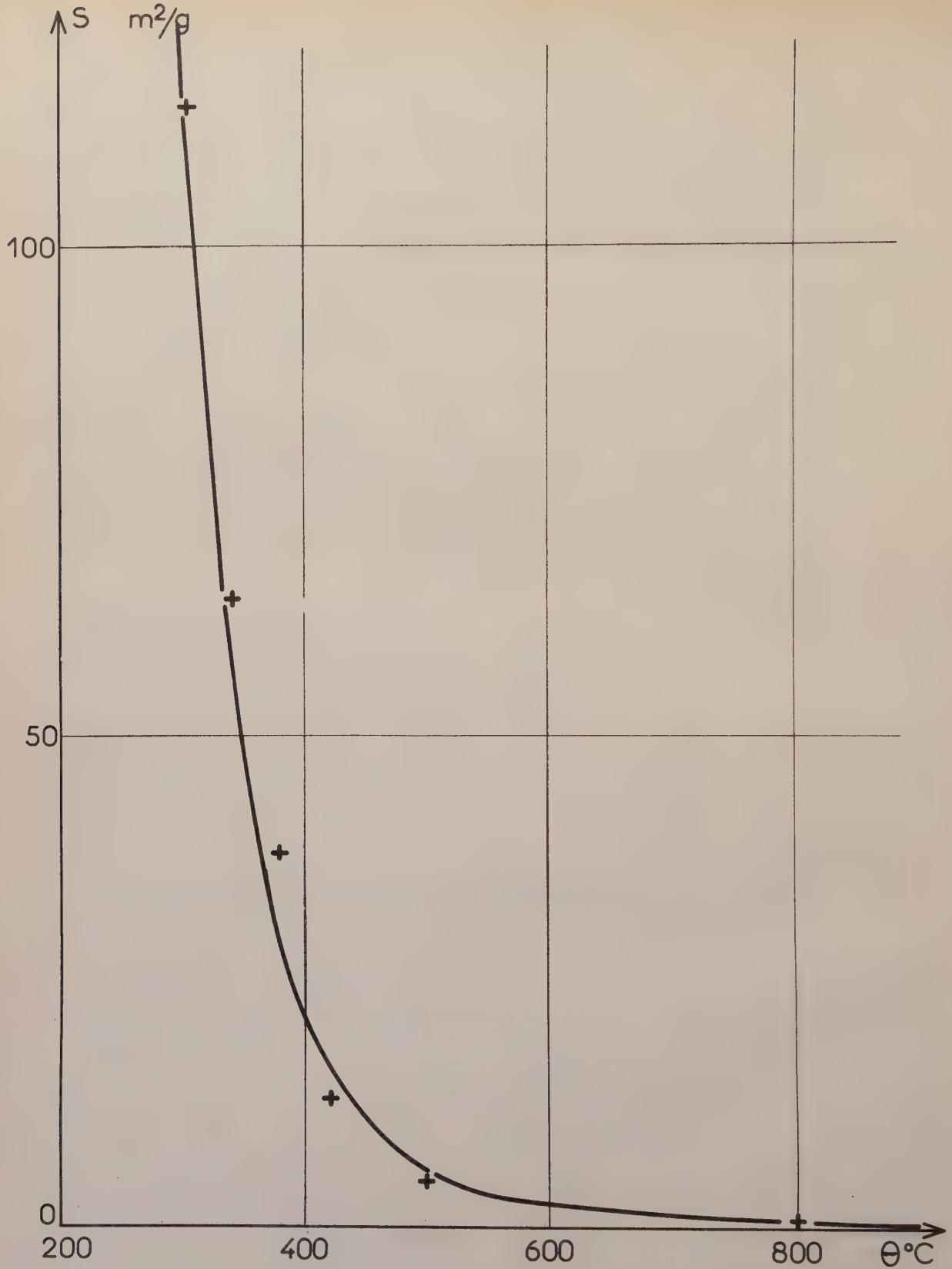


Figure 5

0°C	300	340	380	420	500	800
S_m^2/g	115	64	38	13	5	1

TABLEAU I

IV - REPARTITION DE PORES

A. PRINCIPE DU CALCUL. METHODE DE BARRETT-JOYNER ET HALENDA (31)

Nous partons des isothermes de désorption (fig. 4), et faisons les hypothèses suivantes :

- Les pores sont des tubes capillaires cylindriques

- Il y a adsorption physique sur les parois des pores ; l'épaisseur t de la couche adsorbée est la même que celle adsorbée sur une surface plane.

- A l'intérieur des pores, sur la couche précédente, il y a une condensation capillaire telle que le rayon interne soit donné par la relation de KELVIN :

$$\text{Log } \frac{P_o}{P} = \frac{2\sigma \overline{V} \cos \alpha}{r_k RT} \quad (1)$$

σ : tension superficielle du liquide

$\overline{V}$: volume molaire partiel

P_o : tension de vapeur saturante du liquide

P : pression du gaz

Page blanche par suite d'une erreur de numérotation.

α : angle de raccordement du liquide avec la paroi du tube capillaire

T : température absolue.

R : constante des gaz parfaits.

Nous représenterons donc un pore de la manière suivante : figure 6. Le rayon réel r_p, est égal à $r_k + t$.

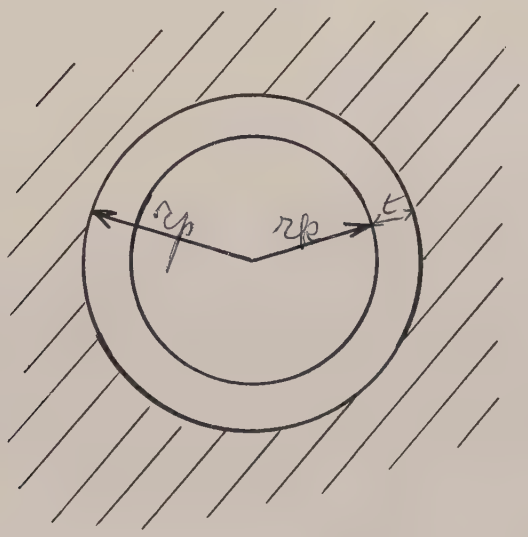


Figure 6

Supposons que, pour une valeur suffisante du quotient (P/P_o), soit $(P/P_o)_1$, tous les pores soient remplis. Par passage de $(P/P_o)_1$ à $(P/P_o)_2$ $\left[(P/P_o)_2 < (P/P_o)_1\right]$, on fait désorber un volume ΔV_1 de liquide (ou plus précisément de phase adsorbée).

Suivant la relation de KELVIN, la tension de vapeur étant plus grande pour les pores de plus grand diamètre, la diminution de pression les vide les premiers. Considérons que ceux-ci font partie d'un premier "lot" de rayon moyen $r_{p,1}$, le volume total du lot étant $V_{p,1}$. Le liquide contenu dans les "veines" de rayon $r_{k,1}$ se vaporise entièrement. Parallèlement, l'épaisseur t_1 de la multicouche diminue de Δt_1. Ainsi, la relation entre $V_{p,1}$ et ΔV_1 est la suivante :

$$\frac{V_{p,1}}{\Delta V_1} = \frac{r^2_{p,1}}{(r_{k,1} + \Delta t_1)^2} \qquad (2)$$

Nous posons :

$$\frac{r^2_{p,1}}{(r_{k,1} + \Delta t_1)^2} = R_1 \qquad (3)$$

Dans le passage de $(P/P_o)_2$ à $(P/P_o)_3$, on vide un second "lot" de pores dont le rayon moyen est $r_{p,2}$ $(r_{p,2} < r_{p,1})$. Le volume désorbé est ΔV_2. Sa valeur résulte de "l'évaporation" totale du liquide contenu dans les veines de rayon $r_{k,2}$, de l'amincissement, Δt_2, de la multicouche sur les pores de rayon $r_{p,2}$ et de l'amincissement, Δt_2, de cette même multicouche sur les pores de rayon $r_{p,1}$; soit $V_{\Delta t_2}$ cette troisième contribution. Nous avons donc :

$$\frac{V_{p,2}}{\Delta V_2 - V_{\Delta t_2}} = \frac{r^2_{p,2}}{(r_{k,2} + \Delta t_2)^2} = R_2 \qquad (4)$$

Généralisons l'expression 4 ; il vient :

$$V_{p,n} = R_n \Delta V_n - R_n V_{\Delta t_n} \qquad (5)$$

Nous avons donc, théoriquement, la possibilité de calculer la répartition poreuse d'un échantillon donné. Néanmoins, pour une application pratique, l'expression 5 doit être modifiée.

Le seul terme que nous ne connaissons pas est $V_{\Delta t_n}$.

Appelons $A_{c,n-1}$ la surface moyenne interne des pores de rayon $r_{p,n-1}$; pendant le passage de $r_{p,n-1}$ à $r_{p,n}$, la multicouche s'amincit de Δt_n et :

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \cdot A_{c,n-1} \tag{6}$$

Posons (fig. 7) :

$$\bar{r}_{p,n} = \frac{r_{p,n-1} + r_{p,n}}{2} \tag{7}$$

$$\bar{r}_{c,n} = \frac{r_{k,n-1} + r_{k,n}}{2} \tag{8}$$

$$\bar{t}_n = \frac{t_n + t_{n-1}}{2} \tag{9}$$

Soit $A_{p,n}$ la surface correspondant à $\bar{r}_{c,n}$, nous avons :

$$A_{c,n} = A_{p,n} \times \frac{\bar{r}_{c,n}}{\bar{r}_{p,n}}$$

$$A_{c,n} = A_{p,n} \times \frac{(\bar{r}_{p,n} - \bar{t}_n)}{\bar{r}_{p,n}} \tag{10}$$

et 5 devient :

$$V_{p,n} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\bar{r}_{p,j} - \bar{t}_n}{\bar{r}_{p,j}} A_{p,j} \tag{11}$$

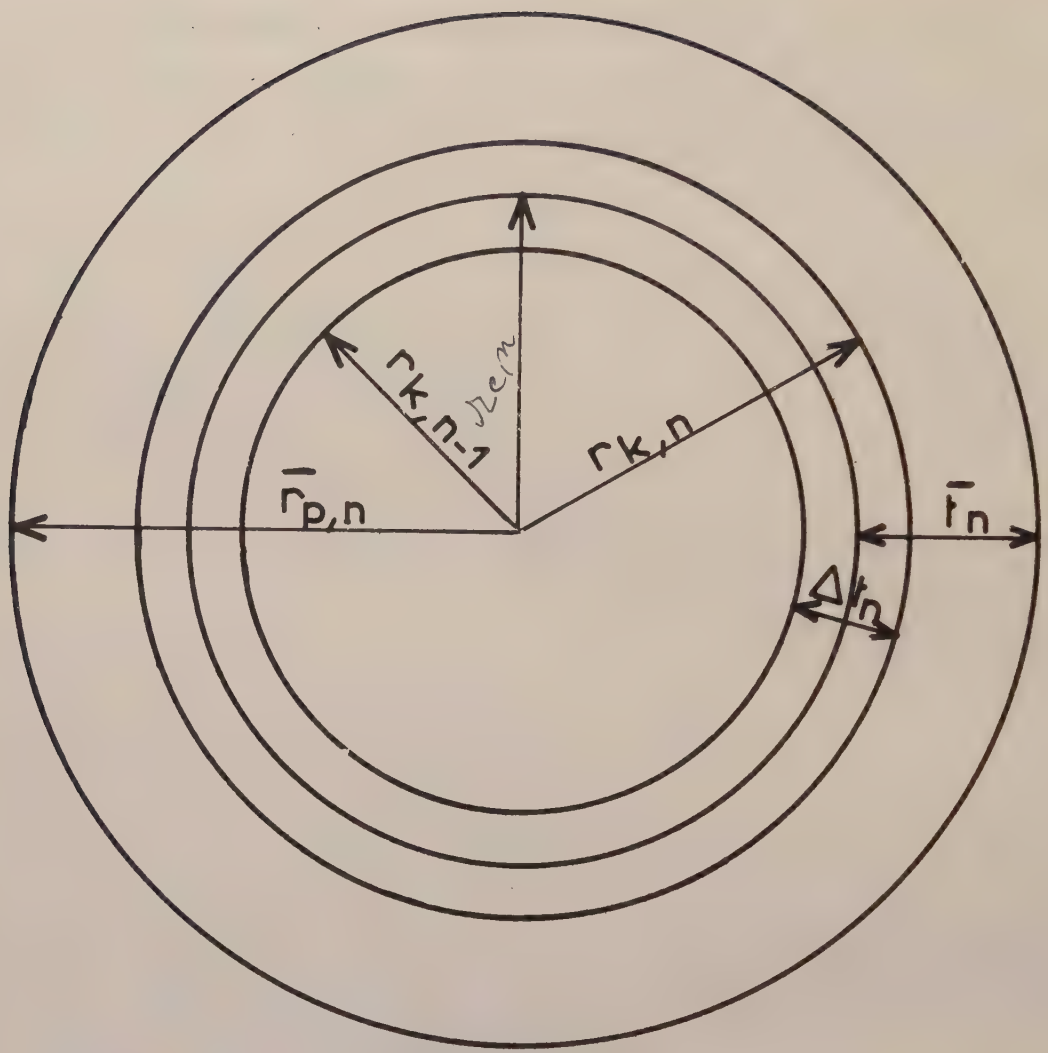


Figure 7

Etant donné que la sommation s'effectue à pression fixe ($\bar{t}_n$ constant), MONTARNAL (32) transforme 11 :

$$V_{p,n} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \left[\sum_{j=1}^{n-1} A_{p,j} - \bar{t}_n \sum_{j=1}^{n-1} \frac{A_{p,j}}{\bar{r}_{p,j}} \right] \quad (12)$$

Nous connaissons tous les termes de cette expression :

ΔV = par les mesures de gaz libéré, donc de liquide désorbé

$A_p = \frac{2V_p}{\bar{r}_p}$ car les pores sont des cylindres

t_n est donné dans la littérature, mais les valeurs trouvées peuvent différer sensiblement (fig.8).

Le tracé de la courbe $V_{p,n}/\Delta \bar{r}_{p,n} = f(\bar{r}_p)$ fournit la répartition poreuse à la surface du solide considéré. Le terme $\sum_{j=1}^{n-1} A_{p,j}$ permet de juger de la valeur de la méthode en le comparant avec la surface spécifique calculée par la méthode B.E.T.

B. MISE EN OEUVRE DU CALCUL

Le calcul est présenté sous forme de tableau (fig. 9)

- Colonne 5 : valeurs de t_n tirées de la littérature
- Colonnes 6, 8 : $\bar{t}_n$, $\bar{r}_p$, sont des moyennes arithmétiques.
- Colonne 12 : V_{liq} est obtenu en multipliant ΔV_{gaz} par $1,555.10^{-3}$ (donnant des centimètres cubes de liquide si ΔV_{gaz} est en centimètres cubes)
- Colonne 14 = $A_p/\bar{r}_p$, est pris dans la colonne 21.
- Colonnes 14, 15, 16 et 17 : calcul développé du terme sous le signe somme dans l'expression donnant $V_{p,n}$ par l'expression 12.

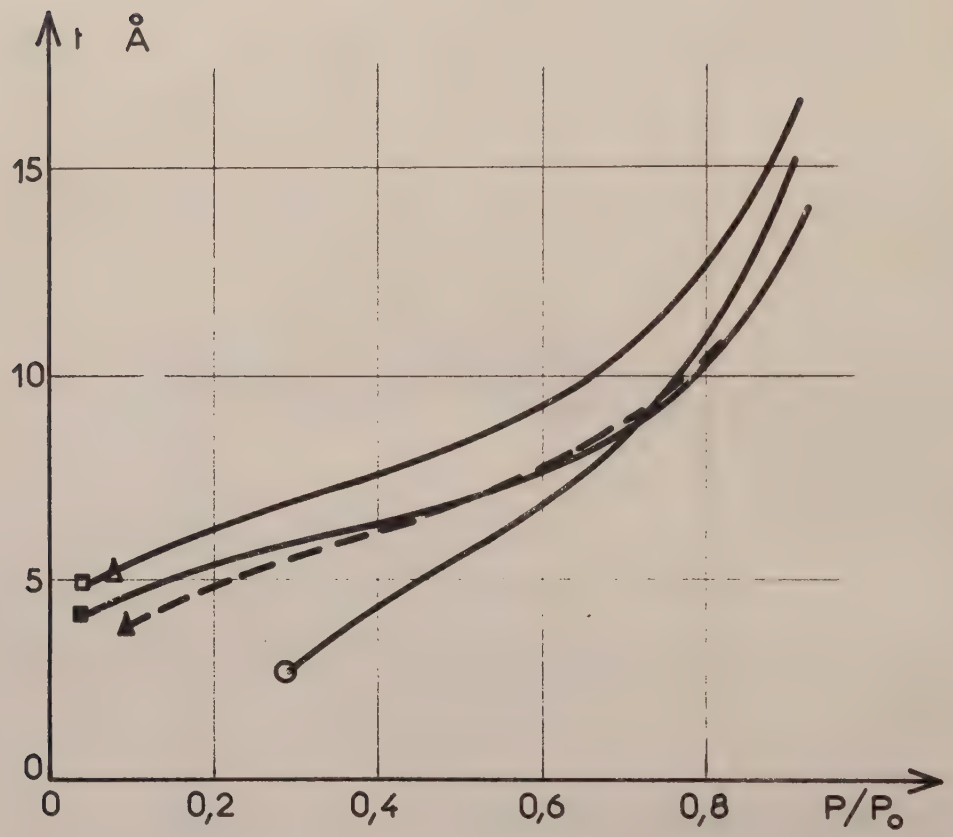


Fig. 8. Epaisseur de la multicouche en fonction de P/P_o

- ▫ équation de HASLEY.
- ▪ équation de HASLEY modifiée.
- Δ courbe de DOLLIMORE & HEAL
- ▲ courbe de CRANSTON & INKLEY.
- O courbe de CLEMENT & TRAMBOUZE.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
P/P_o	V	ΔV_{gaz}	r_k	t_n	$\overline{t_n}$	r_p	$\overline{r_p}$	$\overline{\Delta t_n}$	$\overline{\Delta r_p}$	$R=\frac{\overline{r_p}^2}{(\overline{r_k}+\overline{\Delta t_n})^2}$	ΔV_{liq}	$R.\Delta V_{liq}$	$\frac{A_p}{\overline{r_p}}$	$\sum \frac{A_p}{\overline{r_p}}$	$\overline{t_n}\sum \frac{A_p}{\overline{r_p}}$

données expérimentales

17	18	19	20	21	22
$\sum A_p - \overline{t_n}\sum \frac{A_p}{\overline{r_p}}$	$R.\Delta t_n\left[\sum A_p - \overline{t_n}\sum \frac{A_p}{\overline{r_p}}\right]$	V_p	$\frac{V_p}{\Delta \overline{r_p}}$	$A_p = \frac{2\,V_p}{\overline{r_p}}$	$\sum A_p$

Figure 9

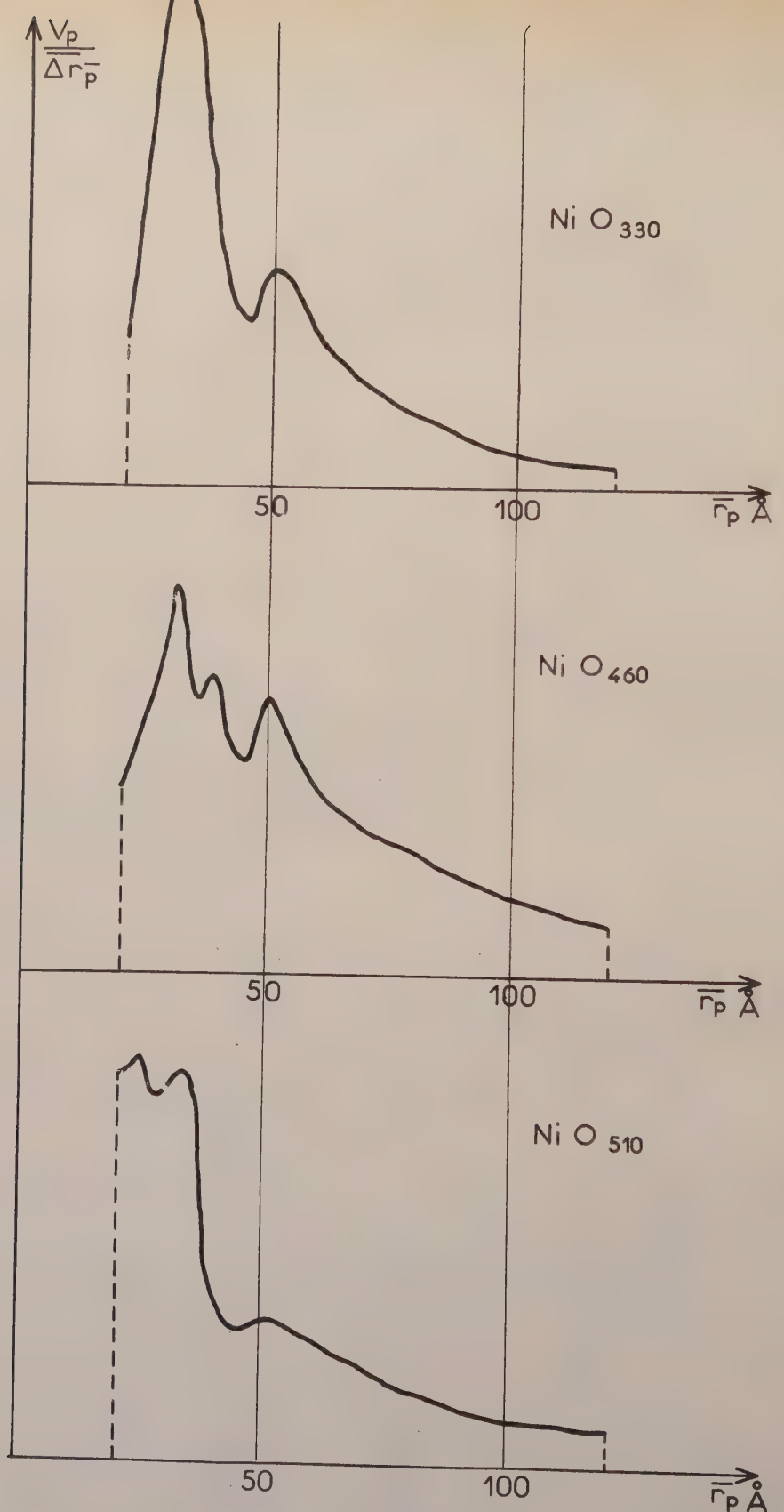

$\frac{V_p}{\Delta \bar{r}_p}$
Ni O 330
50
100
$\bar{r}_p$ Å
Ni O 460
50
100
$\bar{r}_p$ Å
Ni O 510
50
100
$\bar{r}_p$ Å

Figure 10

Au point de vue pratique, les seules données nécessaires sont les valeurs du rayon de KELVIN r_k et de t. L'équation 1 donne celles de r_k.

Pour ce qui est de t, les divers auteurs ne prennent pas les mêmes courbes pour représenter ses variations en fonction de P/P_o ; celles de la figure 8 correspondent aux points donnés par :

- □ équation de HALSEY (34) : $t_{Å} = -4{,}3\left(\frac{5}{\ln P/P_o}\right)^{1/3}$
- ▨ équation de HALSEY modifiée (35) : $t_{Å} = -3{,}54\left(\frac{5}{\ln P/P_o}\right)^{1/3}$
- △ courbe de DOLLIMORE et HEAL (36)
- ▨ courbe de CRANSTON et INKLEY (37)
- ◯ courbe de CLEMENT et TRAMBOUZE (38)

Néanmoins, les résultats obtenus avec ces valeurs sont très comparables ; EMIG et HOFFMANN l'ont d'ailleurs constaté (39).

Dans les calculs, nous emploierons les valeurs de HALSEY modifiées : $t_{Å} = -3{,}54\left(\frac{5}{\ln P/P_o}\right)^{1/3}$ qui sont données dans le tableau IV.

P_{ℓ}/P_o	0,98	0,95	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30
$t_{Å}$ Å	46,00	16,30	12,8	10,00	8,60	7,60	6,80	6,20	5,20

TABLEAU IV

C. RESULTATS

Nous avons effectué des calculs de répartition de pores sur les échantillons suivants (fig. 10) : $NiO_{(330)}$, $NiO_{(460)}$, $NiO_{(510)}$; les vérifications consistant à comparer ΣA_p et la surface spécifique ont été satisfaisantes. Sur des échantillons dont la température de préparation est plus faible, le volume poreux devient trop faible et la mesure impossible. Nous notons, pour les oxydes considérés, deux pics à 30 Å et 50 Å, celui à 50 Å s'estompant lors de l'élévation de température.

V - DOSAGE DES CATIONS Ni^{3+}

Comme les rappels bibliographiques l'ont montré, dans certaines conditions, le degré d'oxydation des cations d'un oxyde irradié varie. Ainsi, pour l'oxyde de nickel, il peut passer de deux à trois.

Etant donné que nous étudierons l'action des radiations ionisantes sur l'oxyde de nickel sous cet angle, nous sommes amenés à préciser notre méthode de dosage des cations Ni^{3+}.

Ceci a déjà été effectué par DEREN et HABER (40) ; sa méthode dérive de celle de BUNSEN-RUPP (41). Elle utilise les propriétés oxydantes de Ni^{3+}, vis à vis de Cl^-. Des raisons pratiques empêchent que nous l'utilisions. GRAVELLE (42) a étudié le problème d'une manière légèrement différente, mais la température de la réaction, 80°C, nous interdit de l'utiliser à cause des phénomènes de "guérison" dont nous parlerons ultérieurement.

Il a donc été nécessaire d'envisager des conditions opératoires différentes et une étude détaillée du dosage nous permettant de n'atteindre que les Ni^{3+} superficiels, les seuls à être touchés par la modification des propriétés chimisorptives consécutives à l'irradiation.

A. PRINCIPE DU DOSAGE

Le dosage est basé sur les propriétés oxydantes des cations Ni^{3+} vis à vis des ions I^- suivant la réaction :

$$Ni^{3+} + I^- \longrightarrow Ni^{2+} + 1/2\ I_2 \qquad (13)$$

L'iode formé est réduit par le thiosulfate de sodium.

$$2\ S_2O_3^{=} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{=} + 2\ I^- \qquad (14)$$

On emploie une méthode ampèromètrique : le "Dead stop end point" (43),(44).

Nous ferons d'abord quelques remarques au sujet des réactions 13 et 14.

1° - Rôle de l'acide chlorhydrique

Les cations Ni^{3+}, dus à l'oxygène chimisorbé, sont situés dans une "petite pellicule" à la surface de l'oxyde ; pour la dissoudre, nous opérons en milieu chlorhydrique. Comme nous le verrons ultérieurement, le rôle de l'acide chlorhydrique est bien celui-ci et non pas, comme le suggèrent les auteurs de la référence (42), de réduire les cations Ni^{3+}. D'ailleurs, compte tenu des électronégati-

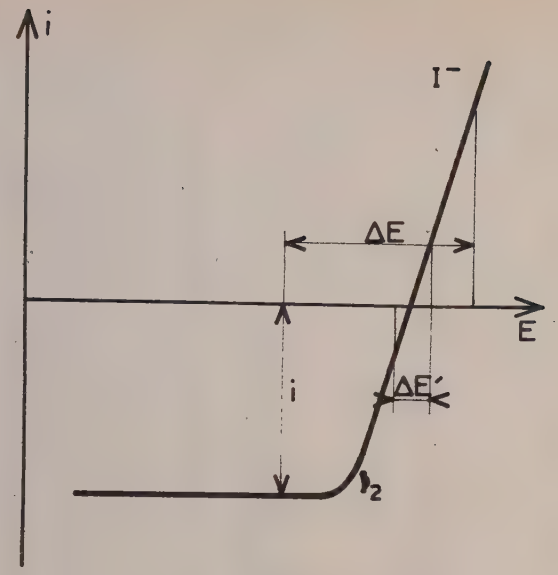


Figure 11

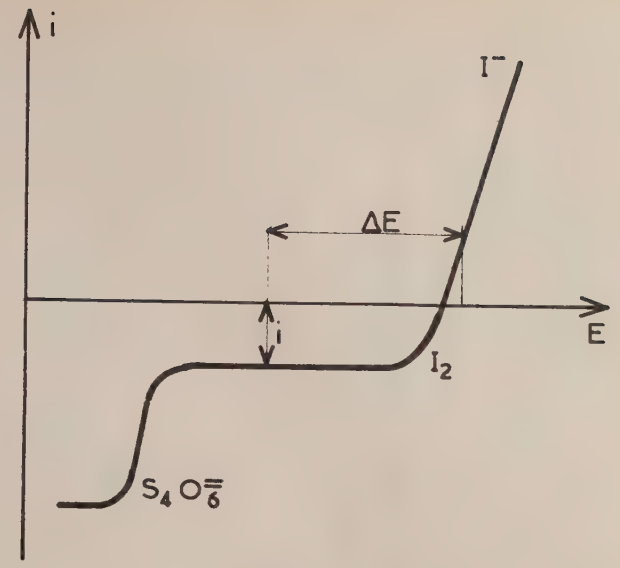


Figure 12

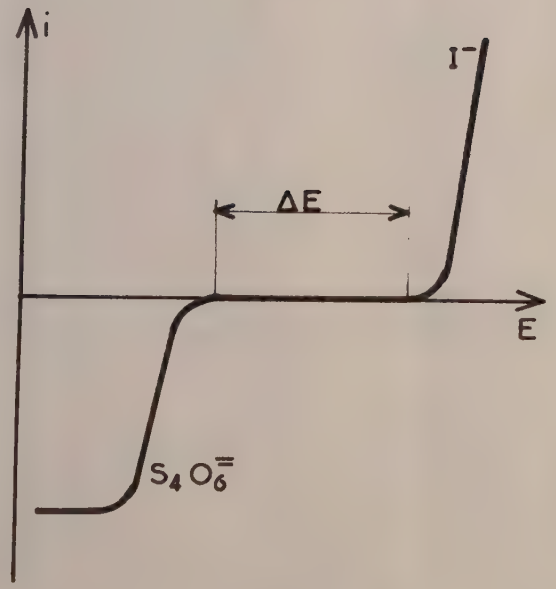


Figure 13

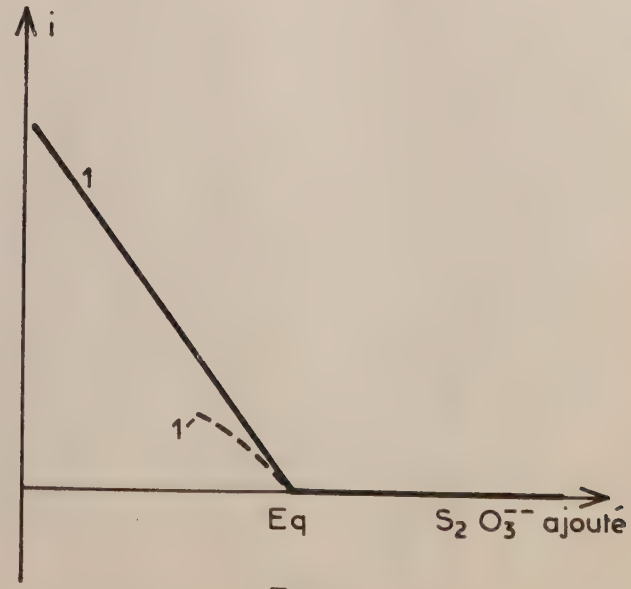


Figure 14

vités respectives du chlore et de l'iode, l'oxydation des ions iodures est beaucoup plus facile que celle des ions chlorures.

La seconde raison nécessitant la présence d'acide chlorhydrique est que la réduction de l'iode par le thiosulfate donnant du tétrathionate n'a lieu qu'en milieu neutre ou acide.

2° - Méthode du "Dead stop end point"

Nous l'avons employée car l'indicateur généralement utilisé pour suivre la disparition de l'iode par la réaction 14, l'empois d'amidon, ne convient pas, étant donné la couleur verte des ions nickeleux.

a) Dosage ampèromètrique à deux électrodes indicatrices.

Nous envisagerons seulement notre cas particulier : celui de deux systèmes électrochimiques dont l'un est rapide, I_2/I_3^- et l'autre lent : $S_4O_6^=/S_2O_3^=$.

Nous avons, dans une cellule d'électrolyse, le système rapide : $I_2 + 2e^- \longrightarrow 2\ I^-$ (I^- est ensuite complexé en I_3^- par I_2), et nous imposons entre les deux électrodes une différence de potentiel ΔE, telle que le courant i passant entre celles-ci ne soit limité que par le palier de diffusion du corps à doser (fig. 11).

Au fur et à mesure de l'addition de $S_2O_3^=$, le palier de diffusion de I_2 remonte (figure 12) et i décroît linéai-

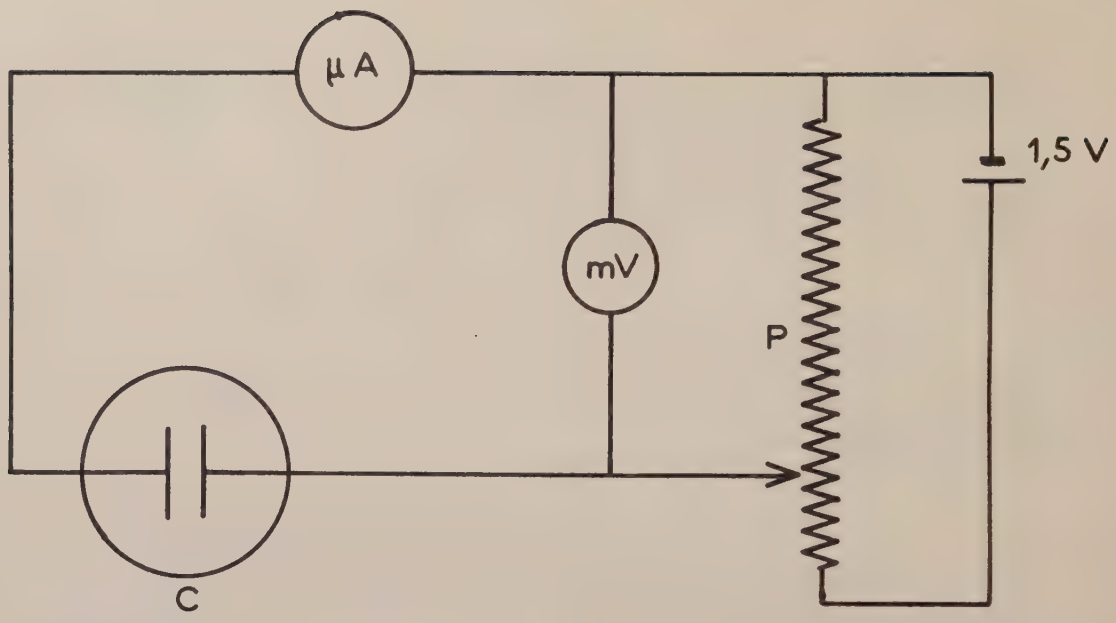


Figure 15

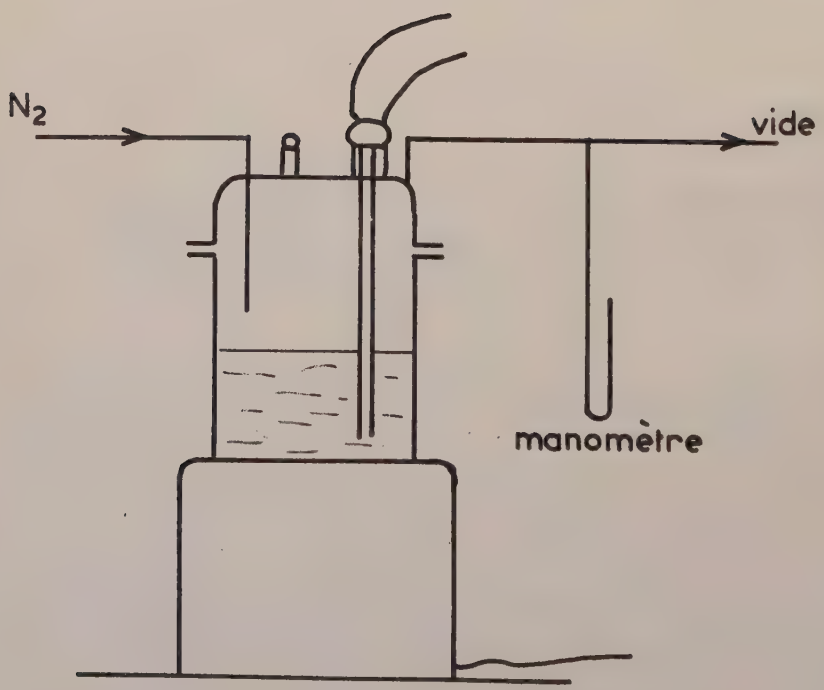


Figure 16

rement en fonction de la quantité de $S_2O_3^=$ ajoutée jusqu'au point d'équivalence Eq où elle s'annule, si la réaction est quantitative comme c'est le cas pour nous (fig. 13 et 14, courbe 1). L'addition ultérieure de $S_2O_3^=$ ne provoquera pas de courant, étant donné que le système $S_4O_6^=$ est lent (ΔE est trop faible, fig. 14).

b) "Dead stop end point"

Nous voulons seulement repérer le point d'équivalence Eq ; ceci nous permet d'employer une méthode dérivée de la précédente : le "Dead stop end point". Nous imposons une différence de potentiel plus faible $\Delta E'$ entre les deux électrodes et enregistrons les variations de l'intensité autour du point d'équivalence en fonction de la quantité de $S_2O_3^=$ ajoutée ; nous n'obtenons plus une droite (fig. 14, courbe 1'), car nous n'avons pas atteint le palier de diffusion de I_2 (fig. 11), mais i s'annule encore en Eq.

B. REALISATION PRATIQUE

1° - Montage électrique

Le circuit comprend : fig. 15.

μA : microampèremètre SEFRAM VERISPOT.

mV : millivoltmètre électronique KEITLEY 150 A MICROVOLT AMMETER.

C : Cellule d'électrolyse

P : Potentiomètre

2° - Cellule d'électrolyse

La cellule d'électrolyse (fig. 16) et les montages annexes ont été conçus de manière à pouvoir faire des dosages sous atmosphère contrôlée.

Les électrodes sont constituées par des fils de platine.

C. MODE OPERATOIRE

Nous avons conduit notre étude de la manière suivante : ayant constaté la formation d'iode à partir de solutions chlorhydriques d'iodure, nous commencerons par étudier ce phénomène qui aurait pu altérer nos résultats. Ceci étant acquis, nous envisagerons les conditions de dosage proprement dites, à savoir : l'influence de la normalité de la solution acide, de la concentration de la solution d'iodure, du temps.

1° - Formation d'iode à partir des solutions chlorhydriques d'iodure

Les solutions chlorhydriques d'iodure s'oxydent rapidement à l'air et en présence de lumière (bande d'absorption de I_3^- à 225 mμ) ; par contre, cette oxydation est beaucoup plus lente à l'obscurité, mais pas négligeable comme nous avons pu le vérifier. Nous avons donc été contraints de dégazer nos solutions et d'opérer sous courant d'azote. Les résultats qui suivent concernent des dosages effectués dans ces conditions.

a) Variation de la quantité d'iode formée en fonction de la normalité N de la solution chlorhydrique.

Nous observons (fig. 17) une augmentation du nombre de molécules d'iode formé n_{I_2} en fonction de N, ceci pour 75 cm^3 de solution de KI $4,25.10^{-2}$ M. Dans une solution 2 N, nous avons $n_{I_2} = 0,01.10^{-5}$.

b) Variation de la quantité d'iode formée en fonction de la molarité M de la solution d'iodure de potassium.

Nous constatons également (fig. 18) une augmentation de n_{I_2} en fonction de M, ceci pour une solution chlorhydrique 2N et 75 cm^3 de solution d'iodure. Notons que si $M = 4,25.10^{-2}$, $n_{I_2} = 0,01.10^{-5}$.

c) Entraînement de vapeurs d'iode par balayage d'azote.

Nous avons constaté un léger entraînement de vapeurs d'iode par le courant d'azote, nous diminuerons ce dernier au maximum, ainsi, les pertes seront négligeables.

d) Conclusions préliminaires

Etant donné que le nombre de molécules d'iode formé par la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} est de l'ordre de 2.10^{-5} compte tenu des masses employées, nous avons décidé de nous placer dans les conditions suivantes :

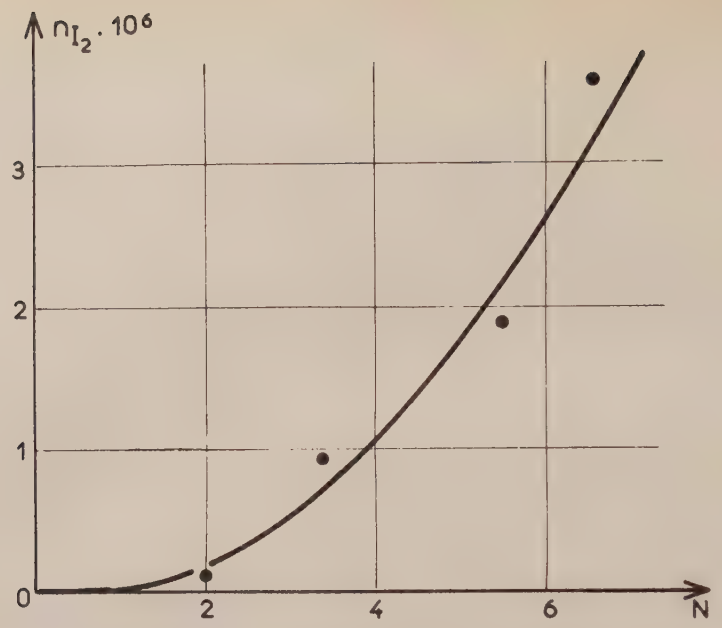


Figure 17

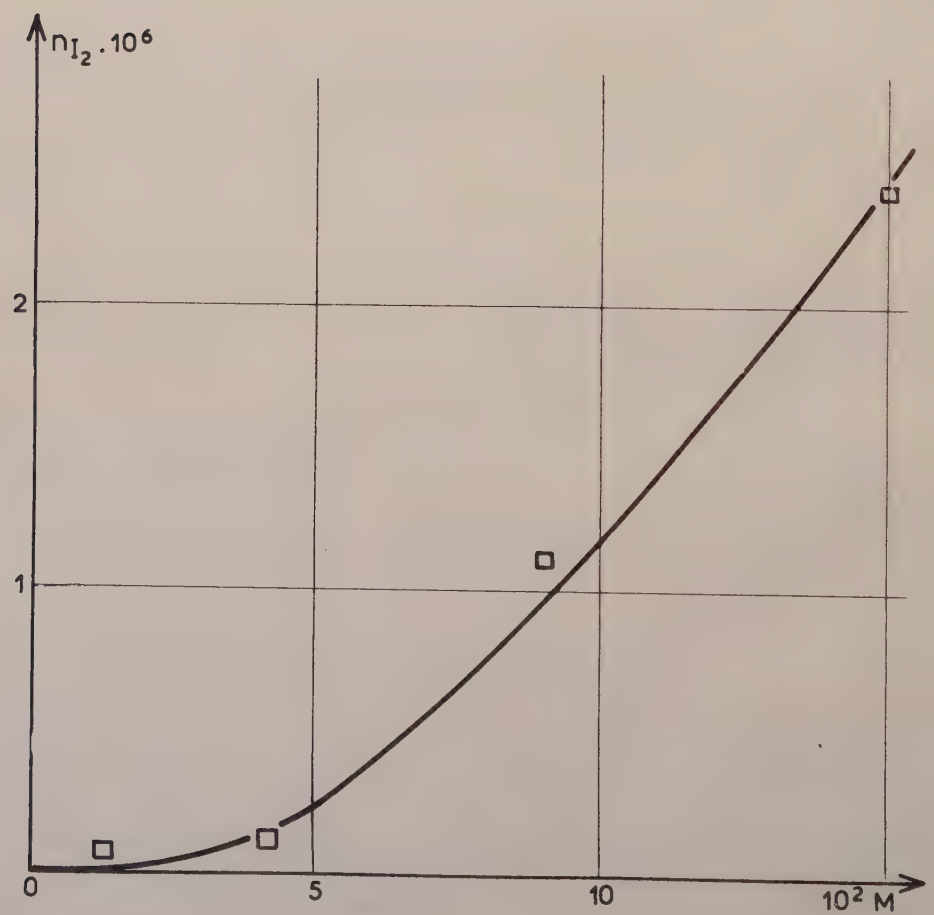


Figure 18

- normalité de la solution chlorhydrique : 2N
- molarité de la solution d'iodure : $4,25.10^{-2}$

Nous effectuons le dosage au bout de 30 minutes.

2° - Etude des conditions de dosages des Ni^{3+} à la surface de l'oxyde de nickel.

Nous envisagerons les trois variables suivantes:

- normalité N de la solution chlorhydrique
- molarité M de la solution d'iodure
- temps t au bout duquel nous effectuerons le dosage.

Lorsque nous ferons varier un paramètre, les deux autres auront la valeur définie dans le paragraphe précédent.

Définissons auparavant le processus que nous utiliserons : nous versons, dans la cellule d'électrolyse, 75 centimètres cubes de la solution d'iodure de potassium et l'oxyde de nickel ; nous dégazons cette solution et la saturons en azote ; nous ajoutons l'acide chlorhydrique puis effectuons le dosage au bout d'un temps t. A partir des résultats du dosage, nous calculons le rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$; remarquons, pour ce calcul, que le nombre d'atomes de nickel contenu dans une masse m d'oxyde est égla à $\frac{m}{74,7} \times (58,7 + 16y)$ pour lequel $y = O/Ni$ (rapport du nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes de nickel).

a) Variation de la normalité N de la solution chlorhydrique.

Nous avons constaté que le rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ était constant pour $N > 2$

b) Variation de la molarité M de la solution d'iodure.

Si la molarité M de la solution d'iodure est supérieure à $4{,}25.10^{-2}$, la valeur du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ déduite du dosage, ne change pas.

c) Variation du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ en fonction du temps.

La mesure du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ en fonction du temps nous a permis de préciser où se trouvaient les cations Ni^{3+} que nous dosions par iodiométrie.

Quelques résultats concernant divers oxydes sont consignés dans le tableau V.

theures		0,5	1	2	2,5	3	3,25	4	5	6	7,25
$\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$	NiO (290)	3,08		3,24	3,28		3,32	3,32		3,33	
	NiO (330)	2,00	2,04	2,09	2,13				2,17	2,19	2,21
	NiO (430)	0,705	0,72	0,73	0,74				0,75	0,75	

TABLEAU V

Posons :

$$\Delta \left[\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right]_t = \left[\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right]_{0,5} - \left[\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right]_t$$

Sur la figure 19, nous représentons les variations de $\Delta\left[\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right]_t$ en fonction du temps ; nous constatons une évolution progressive des courbes lorsque nous passons de $NiO_{(290)}$ à $NiO_{(430)}$.

L'analyse de ces dernières montre que, par notre méthode, nous dosons les cations Ni^{3+} superficiels.

En effet, faisons les hypothèses suivantes :

- Les grains sont sphériques et de tailles voisines

- La vitesse de dissolution par unité de surface est constante pour un oxyde donné au cours de la dissolution.

- La répartition volumique des cations Ni^{3+} à l'intérieur du grain est constante une fois passée la couche superficielle.

La quantité d'oxyde dissoute par unité de temps est proportionnelle à la surface externe du grain et à la vitesse de dissolution, donc :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_t = kS.V = k'R_t^2$$

q : quantité dissoute

V : vitesse de dissolution

S : surface externe du grain

R_t : rayon du grain au temps t

Or, q est également proportionnel au nombre de cations Ni^{3+}

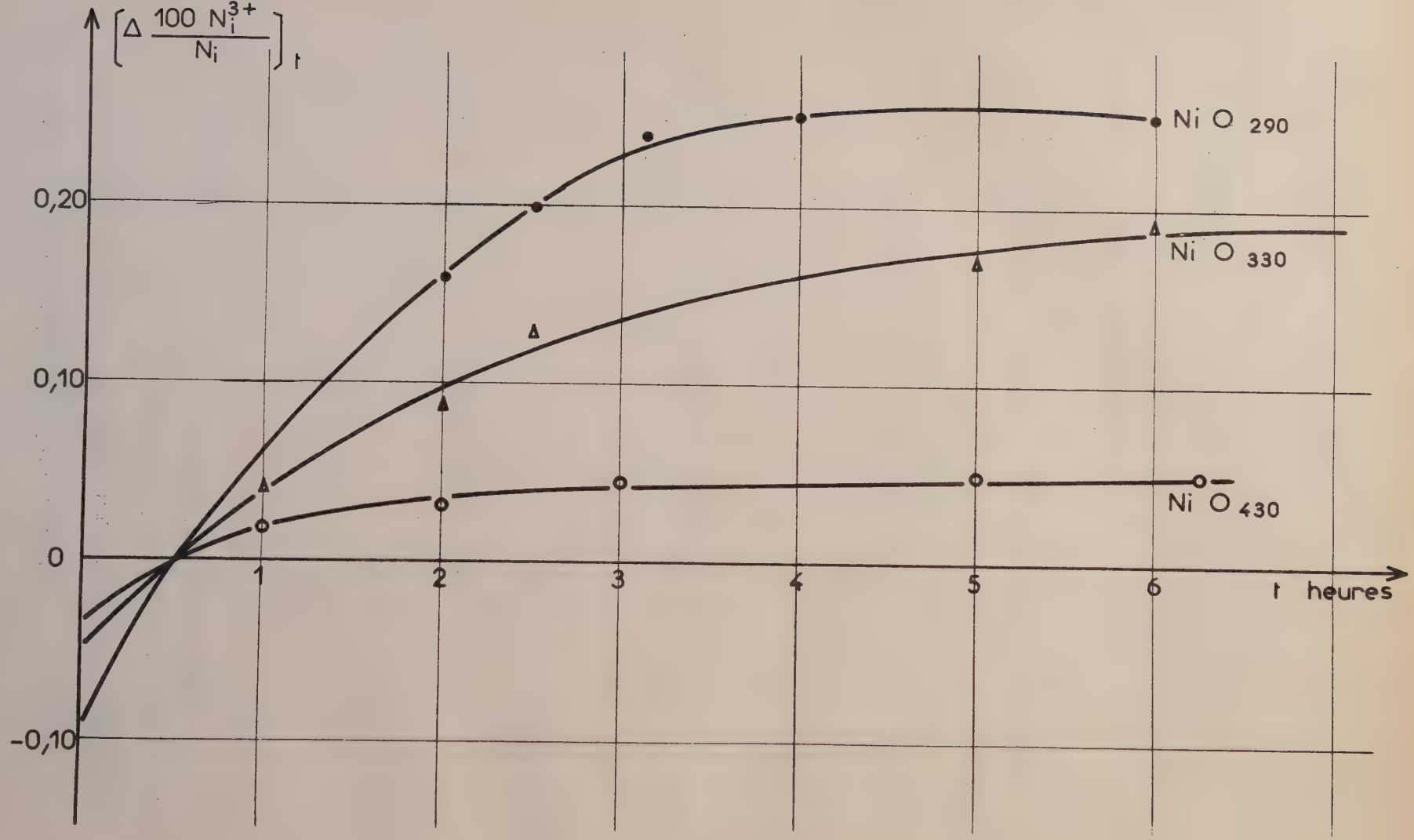

$\left[\Delta \frac{100\ N_i^{3+}}{N_i}\right]_t$
0,20
0,10
0
-0,10
1
2
3
4
5
6
t heures
Ni O 290
Ni O 330
Ni O 430

Figure 19

donc :

$$\frac{dq}{dt} = k'' \frac{d\left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)}{dt}$$

et

$$\frac{d\left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)}{dt} = K\ R_t^2$$

Ainsi, la pente de la courbe $\triangle \left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_t$ en fonction du temps, donne les valeurs de R en fonction de $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$

Appelons : $\left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_L$, la valeur limite du rapport $\left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_t$ pour t infini.

L'obtention d'une droite en traçant :

$$\left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_L - \left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_t = f(R^3)$$

montrera la validité des hypothèses faites précédemment. Nous avons vérifié que cela était bien le cas, la figure 20 représente une telle courbe pour $NiO_{(330)}$.

3° - Conclusions

Nous disposons donc d'une méthode de dosage des cations Ni^{3+}, adaptée au cas précis qui nous concerne : le dosage des cations superficiels d'un oxyde de nickel. (En toute rigueur, d'ailleurs, nous devrions extrapoler, pour t = 0, les courbes de la figure 19).

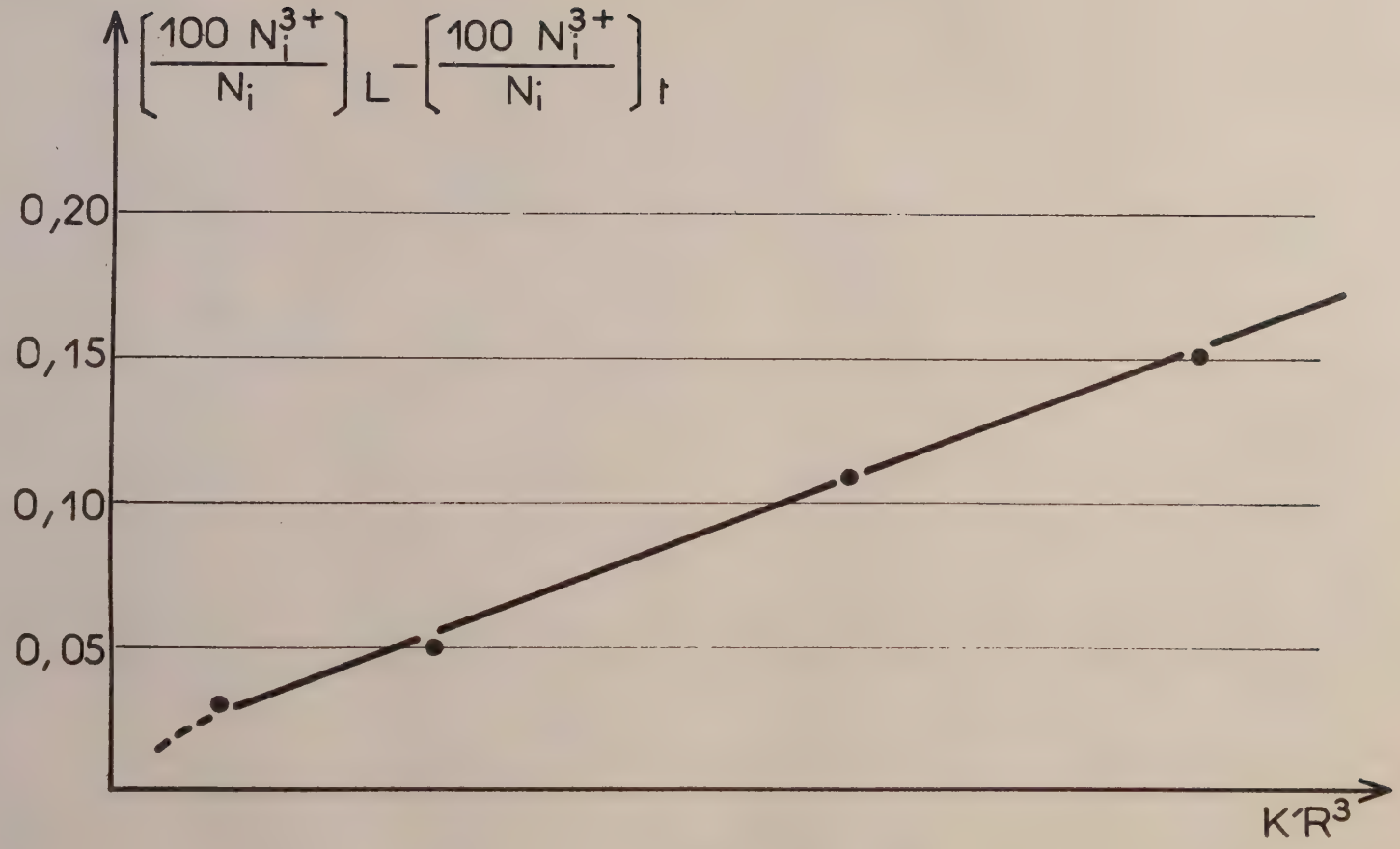

$\left[\frac{100\ N_i^{3+}}{N_i}\right]_L - \left[\frac{100\ N_i^{3+}}{N_i}\right]_t$
0,20
0,15
0,10
0,05
K'R³

Figure 20

D. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Notons que la précision obtenue pour les valeurs du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ est d'une unité sur le deuxième chiffre après la virgule.

1° - Variations du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ en fonction de la température θ.

La figure 21 les représente à partir des valeurs du tableau VI

θ°C	290	303	330	340	380	415	430	530	700	775	890
$\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$	3,08	2,76	2,00	1,78	0,93	0,90	0,70	0,30	0,10	0,05	0,02

TABLEAU VI

Nous obtenons une chute très rapide du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ jusque vers 400°C.

2° - Variation du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ en fonction de la surface spécifique.

La figure 22 montre qu'elle est linéaire jusqu'à des surfaces spécifiques de l'ordre de 10 m^2/g (ce qui correspond à une température de 450°C), ensuite, nous avons une rupture de pente.

La diminution rapide de $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ signifie qu'à partir de températures de l'ordre de 400°C, la chimisorption

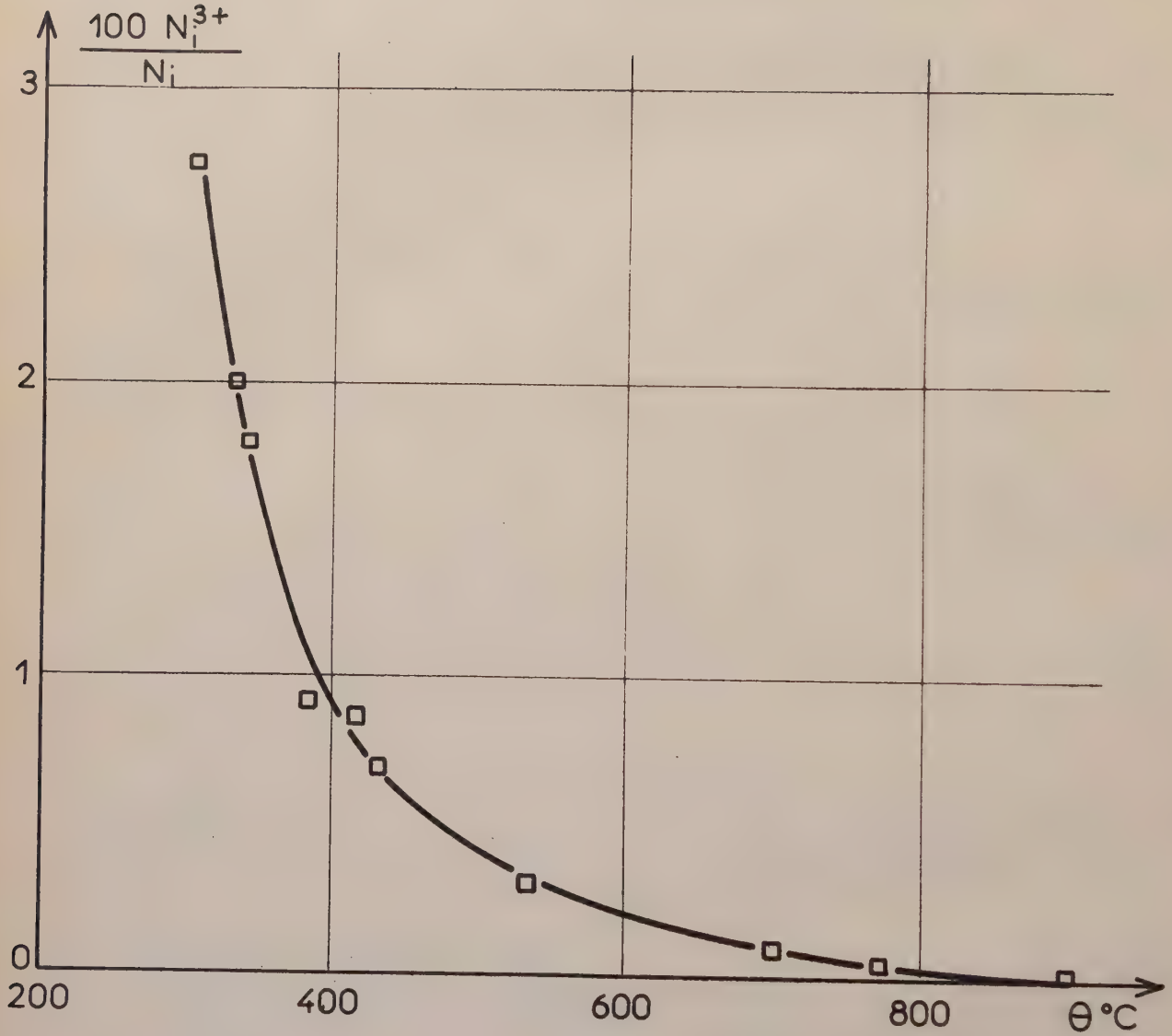


Figure 21

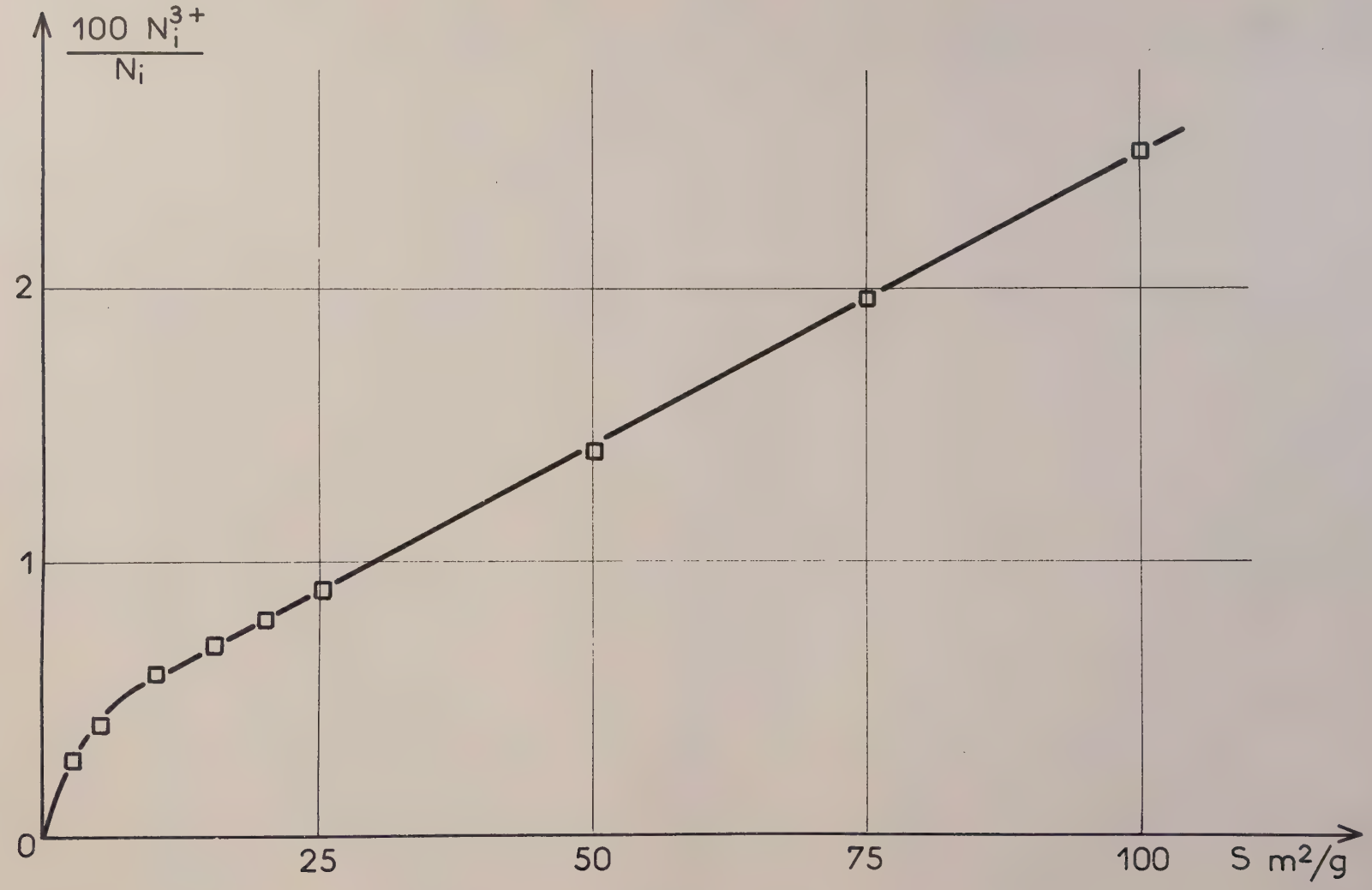


Figure 22

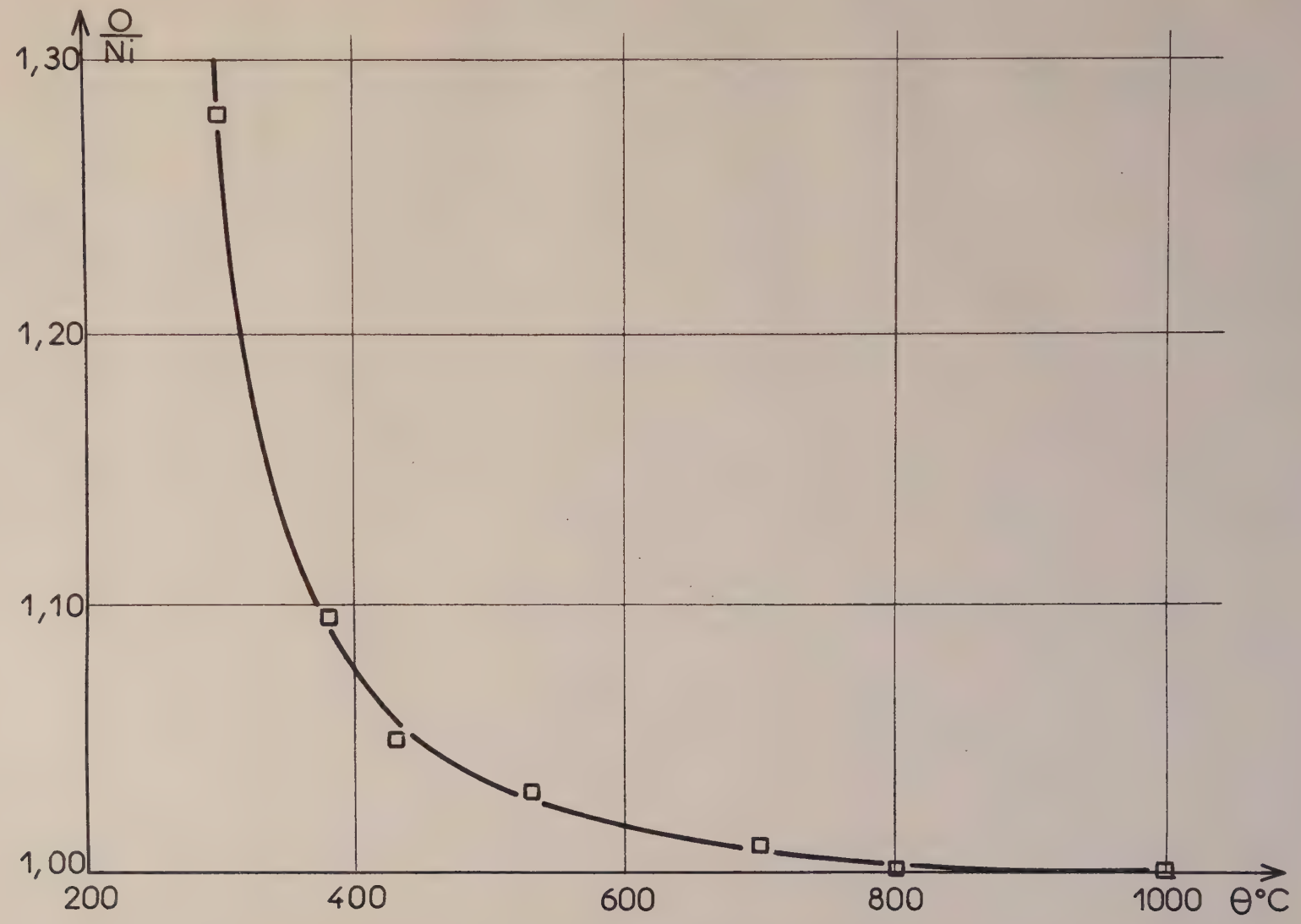


Figure 23

d'oxygène n'a pratiquement pas lieu sur l'oxyde.

VI - MESURE DU RAPPORT O/Ni

A. METHODE

Nous avons réduit totalement par l'hydrogène l'oxyde de nickel à 160°C sous une pression partielle d'hydrogène égale à 300 mm de mercure ; cette réduction effectuée sur une thermobalance DAM était suivie par la perte de masse au cours du temps.

Nous remercions Monsieur Lucien CASAHOURSAT pour les expériences qu'il a effectuées.

La précision obtenue est égale à 1 %.

B. RESULTATS

1° - Variations du rapport O/Ni en fonction de la température Θ.

La figure 23 représente les résultats portés dans le tableau VII

Θ°C	303	380	430	530	700	775	1000
O/Ni	1,28	1,095	1,05	1,03	1,01	1,00	1,00

TABLEAU VII

Nous notons une chute brutale du rapport O/Ni pour des températures situées entre 300°C et 400°C.

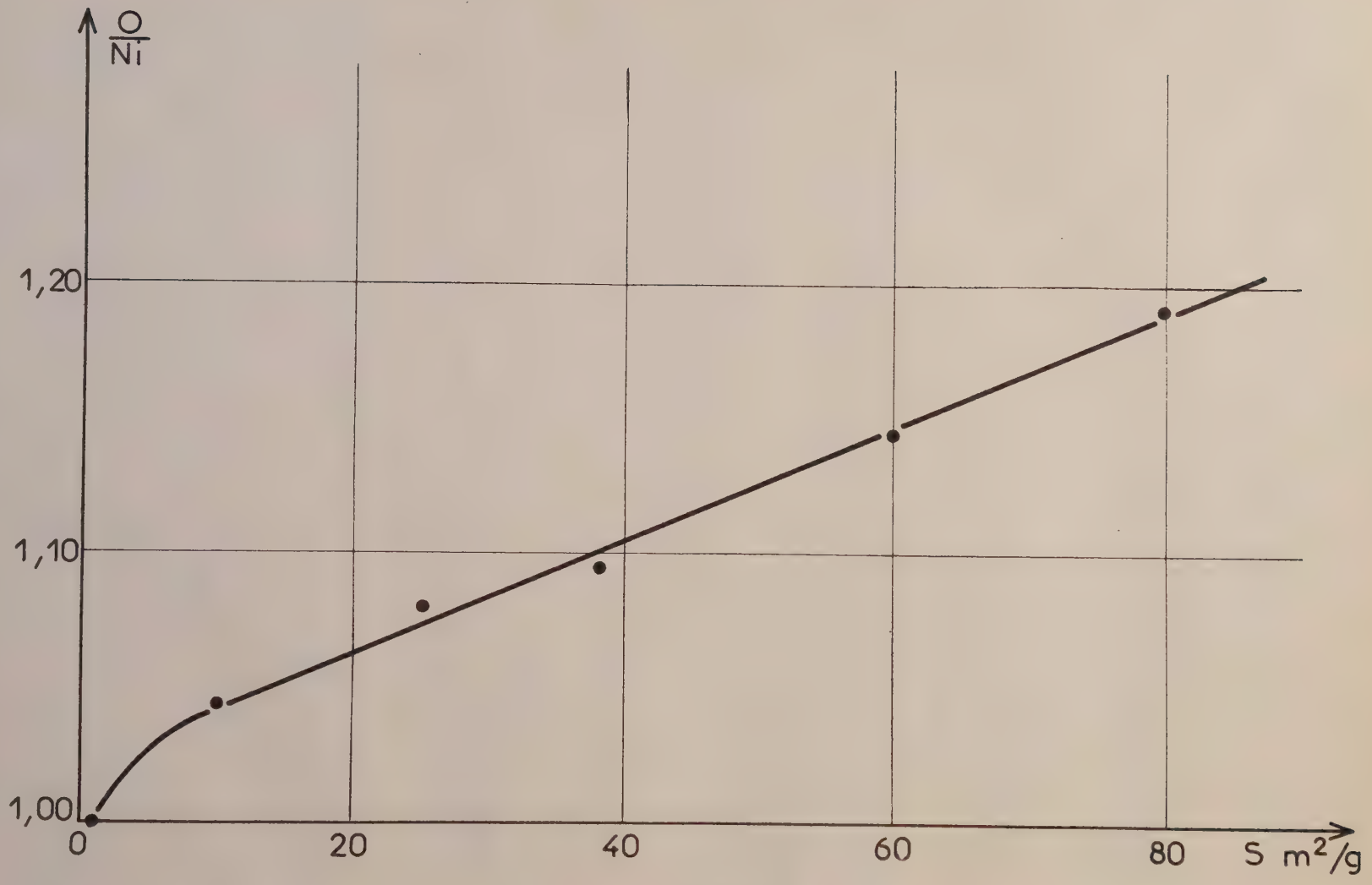


Figure 24

Nous constatons que les rapports O/Ni et $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ (fig. 23 et 21) varient de la même façon. Etant donné que nous dosons les cations Ni^{3+} superficiels, ceci tend à prouver que l'excès d'oxygène du rapport O/Ni est dû, en majeure partie, à l'oxygène chimisorbé superficiellement.

2° - Variation du rapport O/Ni en fonction de la surface spécifique

La figure 24 montre qu'elle est linéaire jusqu'à des valeurs de la surface spécifique de l'ordre de 10 m^2/g, (ce qui correspond à une température de préparation de l'oxyde égale à 450°C). Ceci ne fait que confirmer que l'excès d'oxygène du rapport O/Ni est dû en majeure partie à l'oxygène chimisorbé superficiellement car, pour des oxydes dont la surface spécifique est inférieure à 10 m^2/g, nous avons la même rupture de pente dans la courbe $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ = f (surface spécifique)(fig. 22).

3° - Variation du rapport O/Ni en fonction du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$

Nous obtenons (fig. 25) une décroissance linéaire jusqu'à $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni} \neq 0{,}5$ (c'est-à-dire une température de préparation de l'ordre de 550°C). Ceci est également en accord avec le fait que l'écart de stoechiométrie est plutôt dû à l'oxygène chimisorbé superficiellement (cf. fig. 21).

C. DISCUSSION DES RESULTATS

Une remarque s'impose en comparant les figures 21 et 23.:

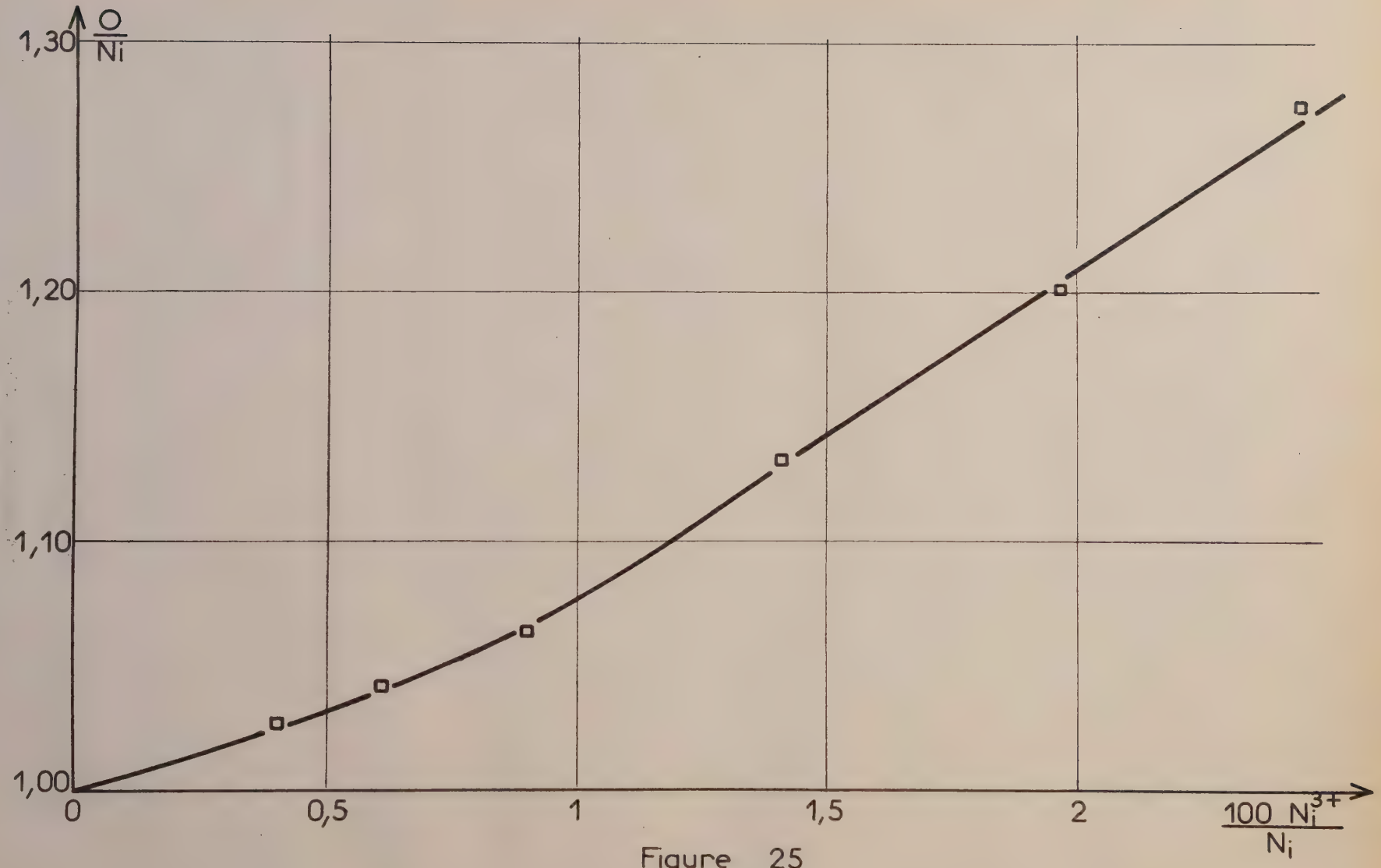


Figure 25

la différence d'ordre de grandeur entre l'écart vis à vis de la stoechiométrie calculé à partir du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ et celui obtenu par mesure directe de O/Ni. En effet, nous pouvons relier le nombre de cations Ni^{3+} à l'écart de stoechiométrie.

Il est possible d'envisager différentes formes de chimisorption de l'oxygène sur l'oxyde (45) qui sont les suivantes :

Forme I Ni^{3+} --- O^-

Forme II Ni^{3+} \ O^{2-} / Ni^{3+}

Forme III Ni^{3+} --- O_2^-

Supposons que nous ayons la forme I ; pour $\theta = 360$, $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni} = 1,4$, ce qui donne un rapport $\frac{O}{Ni} \neq 1,01$, alors qu'expérimentalement O/Ni = 1,11, nous avons donc un rapport 10 entre les deux mesures de l'excès d'oxygène. Si nous envisageons la forme II ou la forme III, nous avons également un rapport très différent de l'unité.

On peut penser, comme certains auteurs, qu'il existe, à la surface de l'oxyde, de l'oxygène lié sans transfert d'un électron du réseau ; or, celui-ci n'est pas dosé.

VII - CONCLUSION

Ayant souvent constaté, dans notre étude bibliographique,

que diverses données physicochimiques concernant les solides utilisés nous manquaient pour une meilleure compréhension des phénomènes observés, nous avons effectué les mesures qui précèdent de façon à mieux définir nos oxydes de nickel ; que cela soit du point de vue textural et structural ou de celui des propriétés chimisorptives.

Nous pensons notamment pouvoir dire, à la suite des résultats obtenus, que les propriétés chimisorptives évolueront très rapidement en fonction de la température de préparation, pour des températures inférieures à 400°C. En effet, nous les relieront ultérieurement à la position du niveau de FERMI en surface, celle-ci ne changeant pas beaucoup pour $\theta > 400°C$ (cf. fig. 21 et 23).

-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE III

MODIFICATION DES PROPRIETES TEXTURALES ET CHIMISORPTIVES PAR IRRADIATION

-:-:-:-:-

Le premier problème qui se pose lors d'une irradiation étant de connaître la dose donnée et reçue par l'échantillon, nous ferons quelques rappels concernant la dosimètrie.

Nous exposerons ensuite les résultats obtenus que nous discuterons dans le cadre de la théorie électronique de la catalyse.

I - DOSIMETRIE

A. UNITES

1° - Le roentgen

C'est l'unité légale pour les rayonnements gamma et X ; la dose reçue par l'air est d'un roentgen lorsque un centimètre cube d'air, dans les conditions normales de température et de pression, donne, par ionisation, des ions dont la charge correspond à une unité électrosta-

tique de charge.

2° - Le rad

C'est l'unité de dose absorbée. Elle correspond à l'absorption de 100 ergs par gramme.

3° - eV/g - eV/cm^3

B. CHANGEMENT D'UNITES

1 - Un rad est égal à $6,2410^{13}$ eV/g

2 - Relation entre roentgens et rads dans la région de diffusion Compton.

Soit R_A une dose en roentgen et D_M la dose correspondante en rads ; nous avons la relation :

$$D_M = f.R_A$$

Le coefficient f est défini par : $f = 0,877 \frac{\overline{(Z/A)}_M}{\overline{(Z/A)}_A}$

expression dans laquelle $\overline{Z/A} = \sum w_i (Z/A)_i$

w_i étant la fraction en masse du i ème élément et $(Z/A)_i$ le rapport de son numéro atomique à sa masse atomique

$\overline{(Z/A)}_M$ est relatif au matériau considéré

$\overline{(Z/A)}_A$ est relatif à l'air.

Pour l'oxyde de nickel :

$$\overline{(Z/A)}_{NiO} = \frac{58,7}{74,7} \times \frac{28}{58,7} + \frac{16}{74,7} \times \frac{8}{16} = 0,482$$

Comme $(\overline{Z/A})_{air} = 0,499$, nous avons dans le cas de l'oxyde de nickel :

$$D_M = 0,877 \times \frac{0,482}{0,499} R_A = 0,845 R_A$$

3 - Relation entre roentgens et électrons-volt par gramme

$$D \text{ (en eV/g)} = 6,24.10^{13} f R_A$$

dans le cas de l'oxyde de nickel $D \text{ (en eV/g)} = 5,27.10^{13} R_A$.

C. LE DOSIMETRE DE FRICKE (46)

Le dosimètre de FRICKE peut être employé dans le cas des rayons X et des rayons gamma.

On place, dans la cavité où se pratique l'irradiation, un récipient de formes géométriques identiques à celles de celui où nous effectuons les irradiations. Ce dernier contient une solution d'alun ferreux dans l'acide sulfurique 0,8 N. Par irradiation, il y a formation d'ions Fe^{3+} que l'on dose par spectrophotométrie UV. Nous en déduisons la dose absorbée sachant que le G de la réaction $Fe^{2+} \rightsquigarrow Fe^{3+}$ (G = nombre d'ions Fe^{3+} formés pour 100 eV absorbés) a une valeur connue.

Soient D_o et D_i les densités optiques de la solution, respectivement avant et après irradiation, définies par la loi de BEER-LAMBERT :

$$\text{densité optique} = \lg \frac{\text{intensité incidente}}{\text{intensité transmise}} = \varepsilon . l . C$$

ε est le coefficient d'extinction molaire de la solution à la longueur d'onde à laquelle nous faisons la mesure (en litre-mole^{-1} cm^{-1}).

l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm)

C est la concentration en Fe^{3+} (mole-litre^{-1}).

Le nombre d'ions Fe^{3+} formé par litre de solution est $\frac{D_i - D_o}{l}$ soit, par gramme, en appelant ρ la masse volumique de la solution (g.cm^{-3}) : $\frac{D_i - D_o}{\varepsilon l \, 10^3 \rho}$

Donc, la dose absorbée en eV/g est :

$$\frac{D_i - D_o}{\varepsilon l \, 10^3 \rho} \cdot \frac{6{,}02.10^{23}}{G}$$

Soit, en rads :

$$D_{rads} = \frac{D_i - D_o}{\varepsilon l.10^3 \rho} \times \frac{6{,}02.10^{23} \times 1{,}602.10^{-12}}{G} = \frac{0{,}165.10^9 (D_i - D_o)}{\varepsilon \, l \, \rho \, G}$$

Les mesures de densités optiques ont été effectuées à 2750 mμ, car la valeur de ε à cette longueur d'onde (1830 moles litre^{-1} cm^{-1}) n'est pratiquement pas fonction de la température.

Dans le cas des rayons gamma du cobalt G = 15,5 ; comme la masse volumique de la solution est égale à 1,025 g/cm^3, la dose adsorbée en rads est : $3{,}32.10^4 (D_i - D_o)$

Pour ce qui est des rayons X, la valeur de G est fonction de l'énergie, nous avons pris comme valeur 15,5 également pour des rayons X dont l'énergie moyenne se trouve aux alentours de 70 KeV, mais cette valeur ne permet que de donner un ordre de grandeur.

D. CONVERSION DES DOSES ABSORBEES PAR DIFFERENTS MATERIAUX.

Nous connaissons la dose absorbée par la solution du dosimètre de FRICKE, le problème est de connaître la dose absorbée par un autre matériau placé dans les mêmes conditions géométriques.

Nous n'envisageons que le cas de l'absorption d'une radiation monoénergétique d'énergie telle, qu'elle soit peu absorbée par le matériau, ceci seulement par effet COMPTON. C'est le cas des rayons gamma du cobalt 60.

Soient D_1 et D_2 les doses absorbées en rads, respectivement par des matériaux 1 et 2; nous avons la relation :

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\overline{(Z/A)}_2}{\overline{(Z/A)}_1}$$

$\overline{Z/A}$ étant défini comme indiqué précédemment.

Pour la solution du dosimètre $\overline{Z/A}$ = 0,556, pour NiO $\overline{Z/A}$ = 0,482, donc :

Dose absorbée par NiO (rads) = 0,965 × dose absorbée par le dosimètre (rads)

II - IRRADIATIONS ET MODIFICATIONS PRODUITES

Nous savons que les modifications produites dans un solide par irradiation gamma ou X sont essentiellement électroniques et produisent une évolution des propriétés chimisorptives.

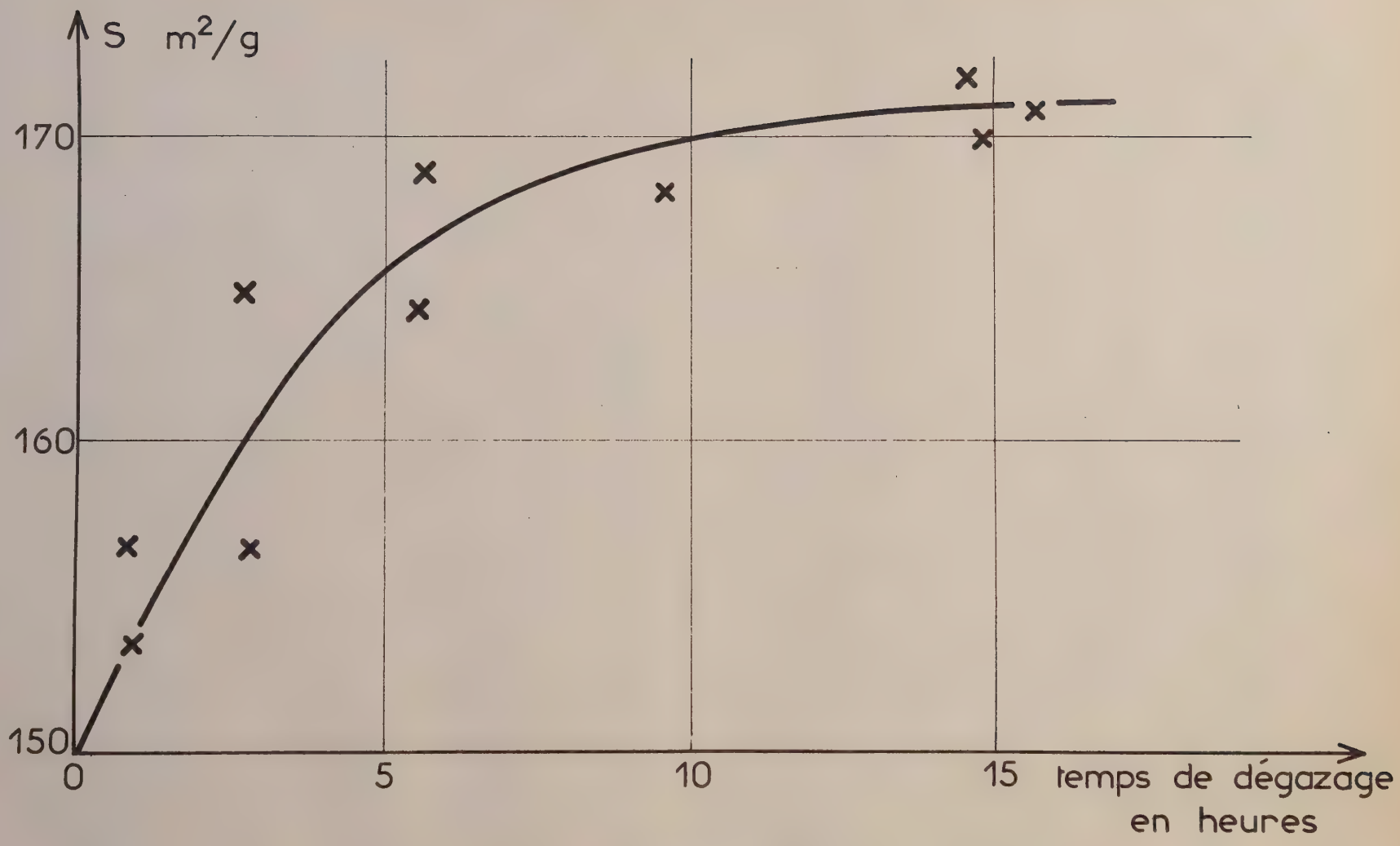


Figure 26

Nous avons décidé d'aborder le problème en envisageant l'évolution du degré d'oxydation des cations de l'oxyde de nickel ; ceci nous permet, en effet, comme nous l'avons dit précédemment, d'étudier la chimisorption d'oxygène sur le solide.

Néanmoins, auparavant, nous examinerons si nous n'observons pas une variation de la surface spécifique consécutive à l'irradiation, celle-ci pouvant être due à un dégazage plus poussé sous l'effet du rayonnement.

A. APPAREILLAGE UTILISE

Les irradiations par les rayons gamma du cobalt 60 ont été effectuées dans une bombe au cobalt type "GAMMACELL" dont l'activité était d'environ 5000 curies.

La source de rayons X est le MAJORIX 150 de PHILIPS INDUSTRIE.

B. MESURE DE SURFACES SPECIFIQUES PAR LA METHODE BET AVANT ET APRES IRRADIATION.

Celles-ci ont été effectuées sur deux échantillons : NiO_M et $NiO_{(200)}$ préparés suivant la méthode de FRANCOIS ROSSETTI (47) par HELESCHEWITZ (48).

Nous avons effectué une étude préalable de la variation apparente de la surface spécifique en fonction du temps de dégazage. Les résultats concernant le $NiO_{(200)}$ sont consignés dans la figure 26 ; nous atteignons un palier au bout de 15 heures de dégazage.

Pour le NiO_M, sans faire des mesures aussi systématiques, nous avons également vérifié que ce temps de dégazage convenait pour obtenir une valeur limite.

Ayant dégazé les échantillons comme il vient d'être dit, ceux-ci sont maintenus sous vide et irradiés par les rayons gamma à des doses allant jusqu'à $3,2.10^7$ rads. Nous n'avons pas observé de variations significatives des surfaces spécifiques que nous avons mesurées après irradiation.

Par exemple, pour l'échantillon NiO_M dont la surface spécifique avant irradiation était égale à $(172 \pm 1,5)$ m^2/g (fig. 26), nous trouvons $(171 \pm 1,5)$ m^2/g après irradiation.

Abordons maintenant l'étude des propriétés chimisorptives proprement dites.

C. VARIATION DU NOMBRE DE CATIONS Ni^{3+} PAR IRRADIATION GAMMA OU X

1° - Résultats

Nous avons étudié la modification du nombre de cations Ni^{3+} de divers oxydes de nickel irradiés soit par les rayons gamma, soit par les rayons X.

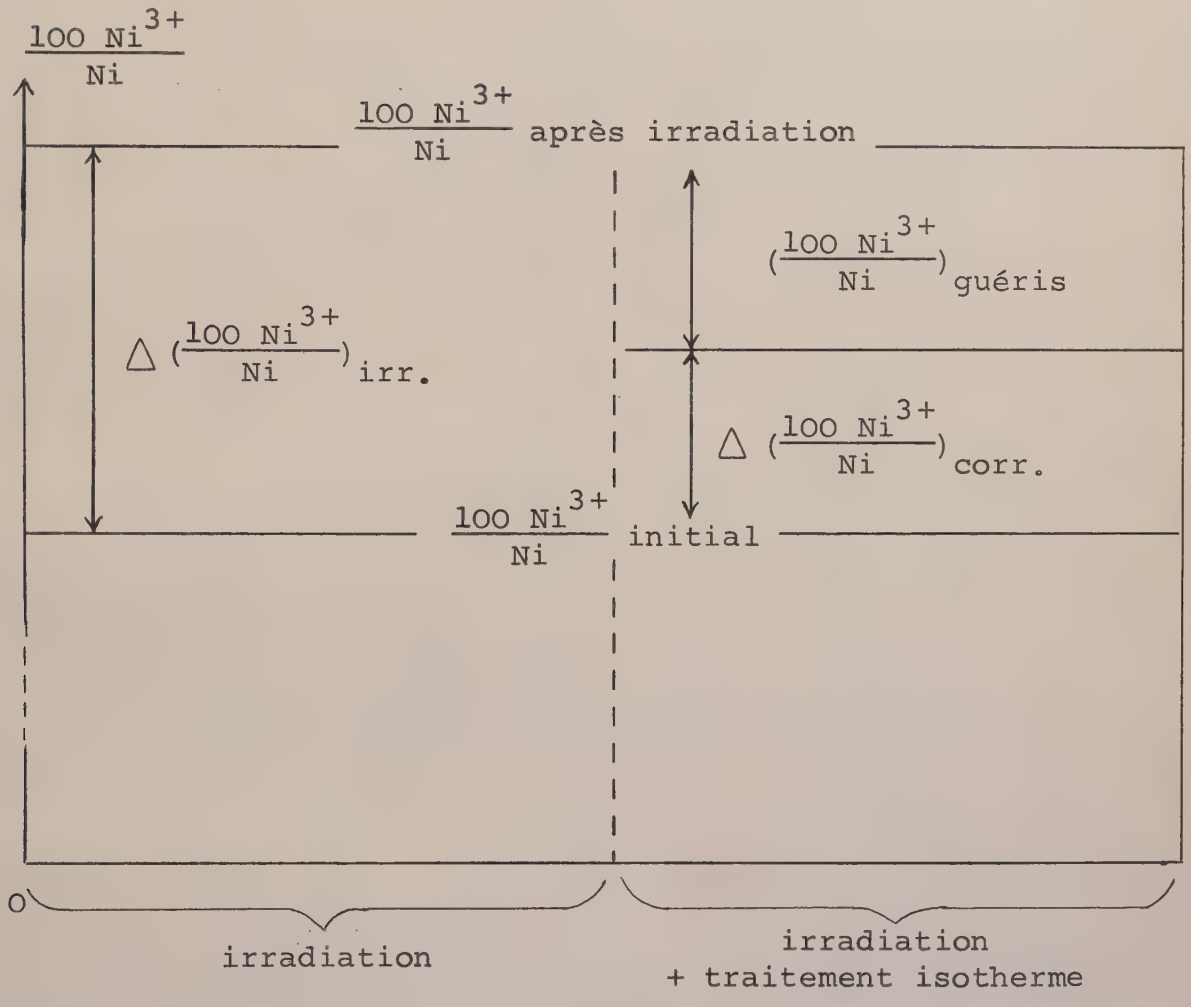
Les conventions utilisées dans les notations employées ultérieurement, sont résumées dans le schéma ci-contre.

a) Irradiation à l'air libre

- Par les rayons gamma

Soit $\triangle \left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_{irr.} = \frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ relatif à l'échan-

tillon irradié - $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ relatif à l'échantillon non irradié.



Nos expériences sont effectuées avec l'oxyde NiO_M ; la figure 27 représente les variations $\Delta (\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.}$ en fonction de la dose absorbée ; les résultats sont donnés dans le tableau VIII.

Nous observons une augmentation appréciable de $(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.}$ en fonction de la dose absorbée si celle-ci est supérieure à 1.10^7 rads. Les modifications apportées ne sont néanmoins pas très importantes.

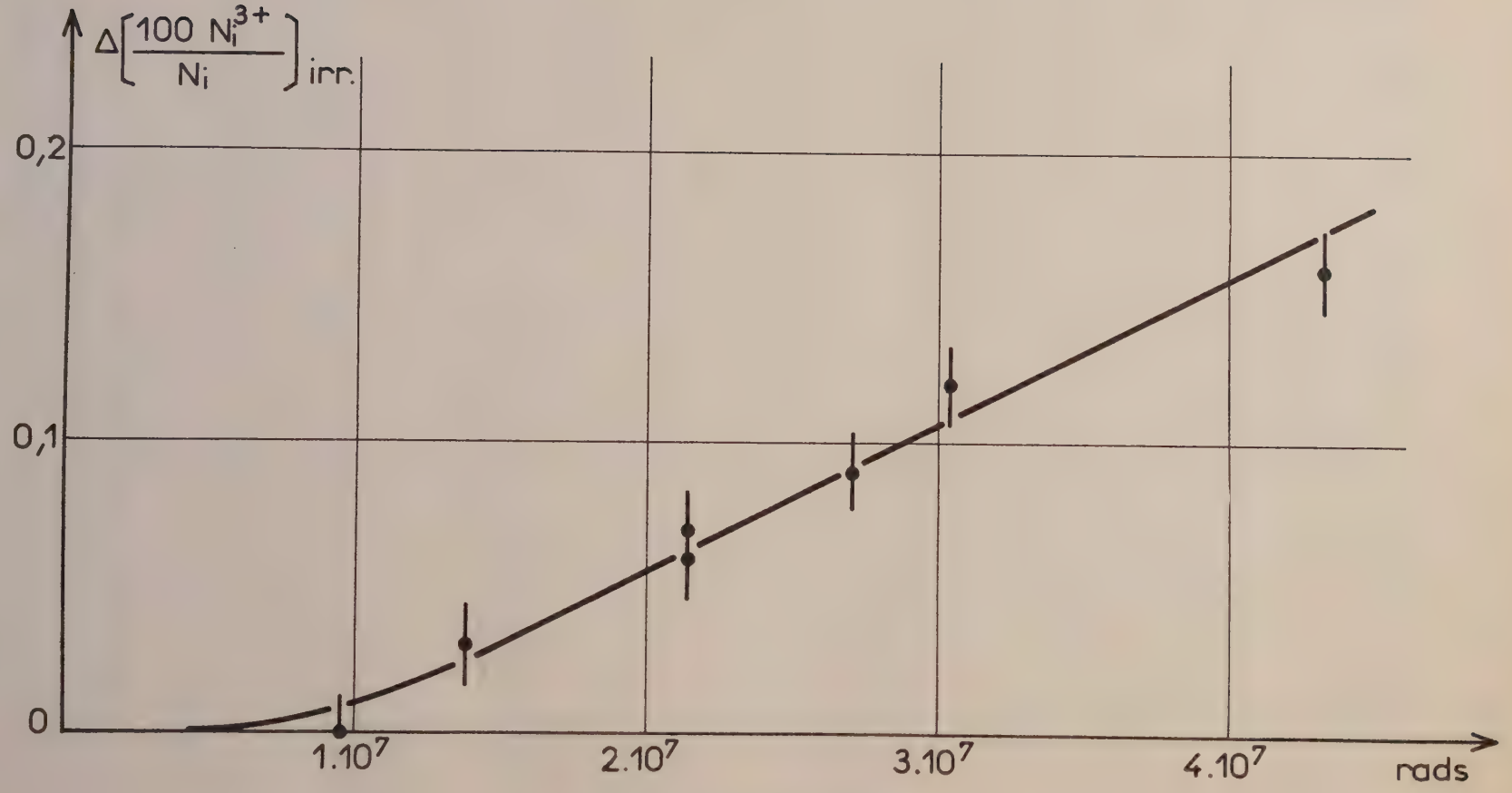

$\Delta\left[\frac{100\ N_i^{3+}}{N_i}\right]_{irr.}$
0,2
0,1
0
1.10^7
2.10^7
3.10^7
4.10^7
rads

Figure 27

La dose absorbée par heure est 3.10^5 rads.

Dose absorbée (rads)	$6,9.10^5$	$4,8.10^6$	$9,6.10^6$	$1,38.10^7$	$2,14.10^7$	$2,7.10^7$	$3,04.10^7$	$4,34.10^7$
$\Delta(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.}$	0,01	0,01	0,00	0,03	0,06 0,07	0,09	0,12	0,16

TABLEAU VIII

- Par les rayons X

Oxyde MERCK : Les données concernant l'irradiation sont les suivantes : distance au foyer 16,5 cm, tension d'accélération 140 kV, intensité du courant de chauffage du filament 11 m A.

Dose absorbée par un dosimètre de FRICKE (rads × 10^6)	0,15	0,4	0,75	1,5	4	4,5	5,7	8,8
$\Delta(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.}$	0,01	0,06	0,12	0,10 0,15	0,30	0,36	0,53	0,76

TABLEAU IX

Les résultats du tableau IX sont représentés dans la figure 28.

Nous constatons une augmentation de $\Delta(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.}$ en fonction de la dose.

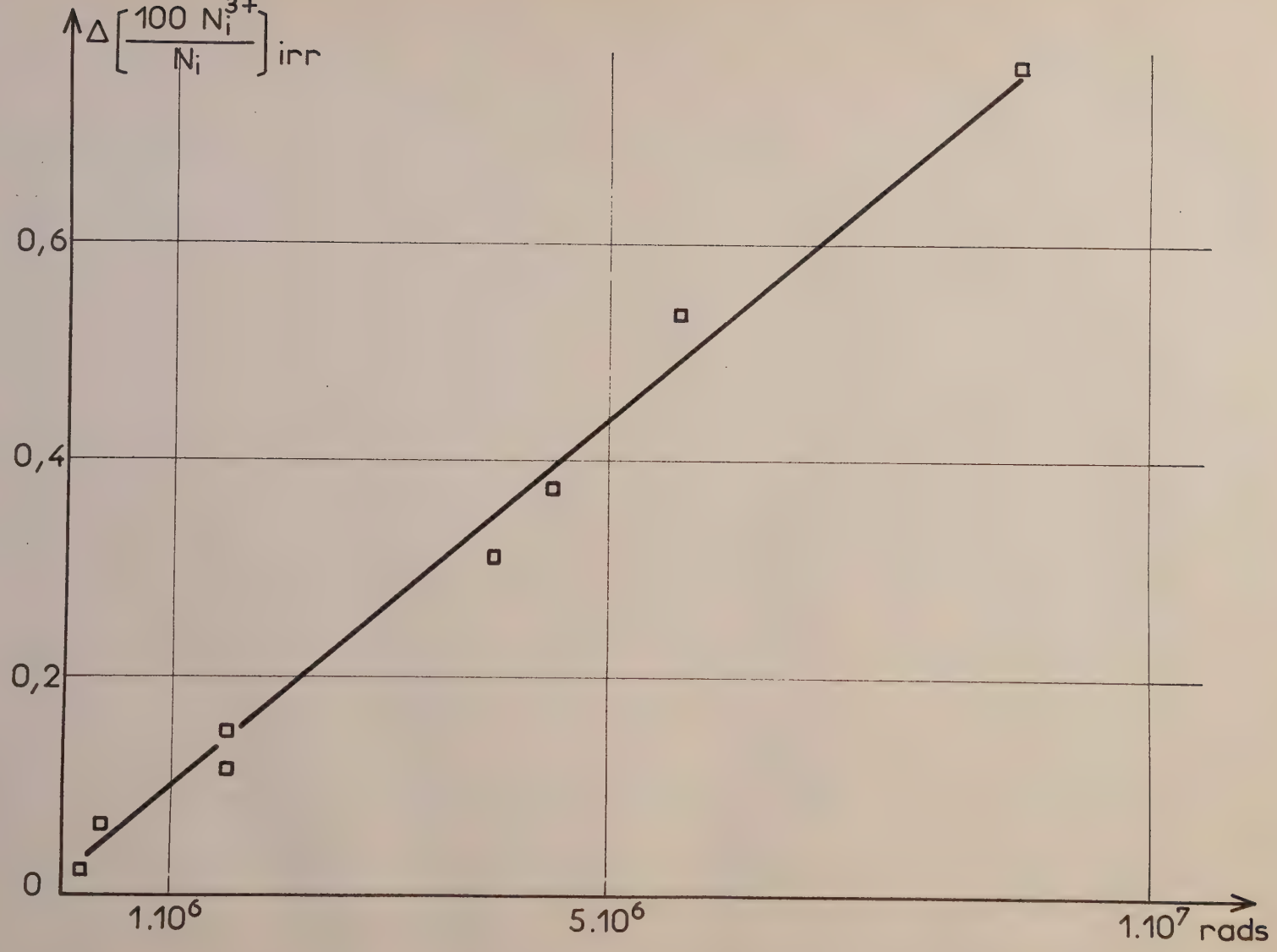

$\Delta\left[\frac{100\ N_i^{3+}}{N_i}\right]_{irr}$
0,6
0,4
0,2
0
1.10^6
5.10^6
1.10^7 rads

Figure 28

Remarquons que l'imprécision des points de la courbe est vraisemblablement due aux conditions de tassement de la poudre qui sont difficilement reproductibles. L'influence est d'autant plus importante que les rayons X utilisés sont peu pénétrants.

Notons qu'à durée d'irradiation égale, les valeurs de $\triangle(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.}$ sont beaucoup plus importantes dans le cas des rayons X que dans le cas de rayons gamma.

La dose absorbée par le dosimètre de FRICKE est de 2.10^5 rads par heure.

Oxydes NiO_θ de stoechiomètries différentes : La figure 29 donne les variations $\triangle(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.}$ en fonction du temps d'irradiation pour divers oxydes de nickel dont les rapports O/Ni et $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ avant irradiation sont différents.

La courbe I correspond à un oxyde dont :

$$\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni} = 1,75 ; \frac{O}{Ni} = 1,175$$

La courbe II correspond à un oxyde dont :

$$\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni} = 1,31 ; \frac{O}{Ni} = 1,115$$

La courbe III correspond à un oxyde dont :

$$\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni} = 0,9 ; \frac{O}{Ni} = 1,07$$

Pour des oxydes encore plus proches de la stoechiomètrie, $\triangle(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.} = 0$.

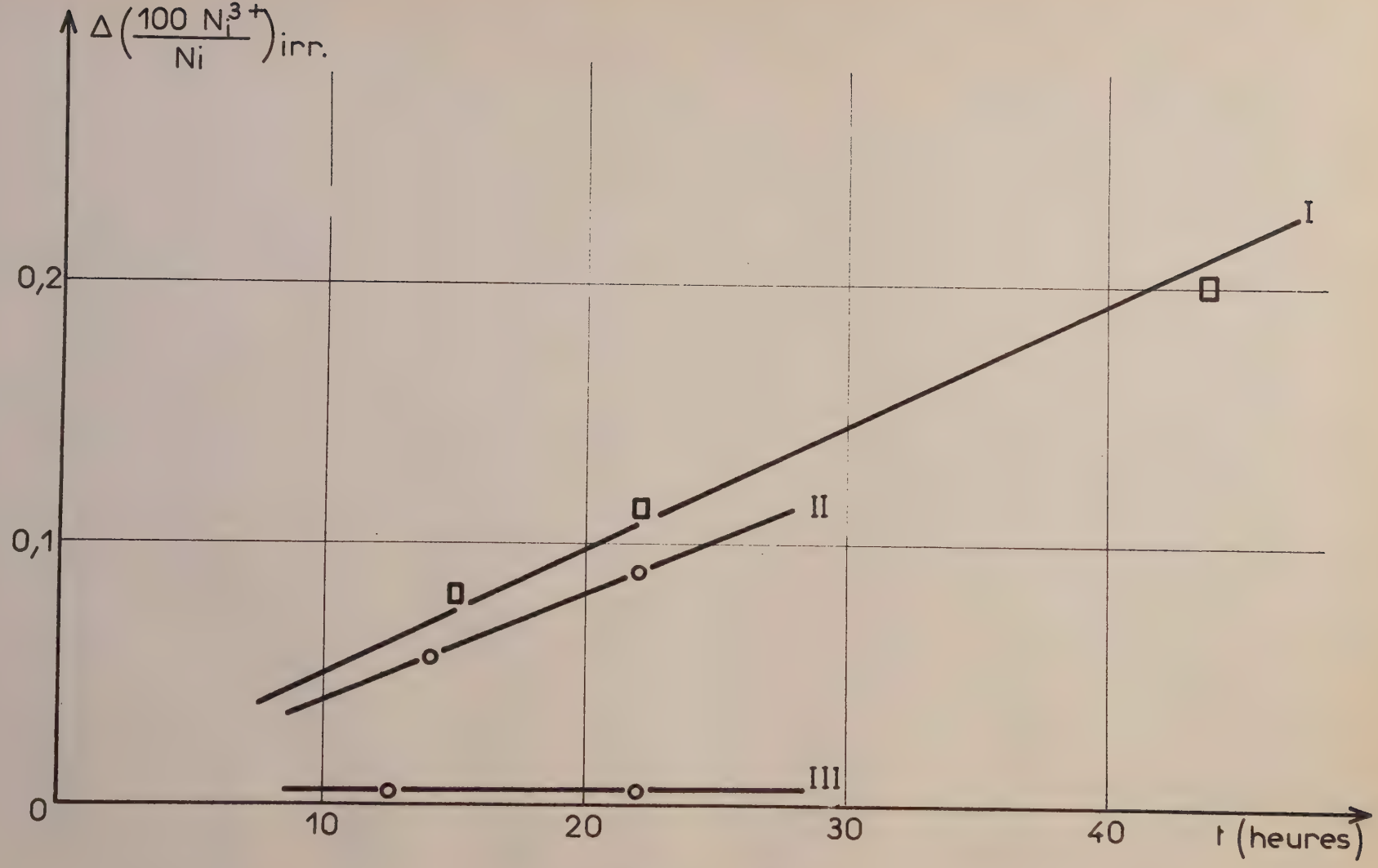

$\Delta\left(\frac{100\ N_i^{3+}}{Ni}\right)_{irr.}$
0,2
0,1
0
10
20
30
40
t (heures)
I
II
III

Figure 29

Nous observons que $\triangle \left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_{irr.}$ est d'autant plus faible que la valeur initiale du rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ est plus petite et le rapport O/Ni plus proche de l'unité.

b) Irradiations sous atmosphère controlée

Les échantillons sont placés dans des cellules puis dégazés sous vide (pression voisine de 10^{-5} mm de mercure) pendant 15 heures à la température ordinaire. Les cellules sont ensuite remplies d'oxygène à la pression voulue puis stockées 48 heures.

Après irradiation, celles-ci sont cassées dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote et le dosage des cations Ni^{3+} se poursuit comme indiqué précédemment.

Nous avons effectué des mesures après irradiation par les rayons X ou les rayons gamma. Dans ce dernier cas, nous observons un $\triangle \left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_{irr.}$ non nul pour des cellules remplies d'oxygène mais les variations observées sont trop faibles pour que l'on puisse faire des mesures très reproductibles, ceci en conservant un temps d'irradiation acceptable.

Pour ce qui est de l'action des rayons X, les valeurs de $\triangle \left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_{irr.}$, pour une dose donnée, sont fonction de la pression d'oxygène indiquée dans le tableau X.

PO_2 mm Hg	10^{-5}	35	120	255
$\triangle \left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_{irr.}$	0	0,08	0,09	0,08

TABLEAU X

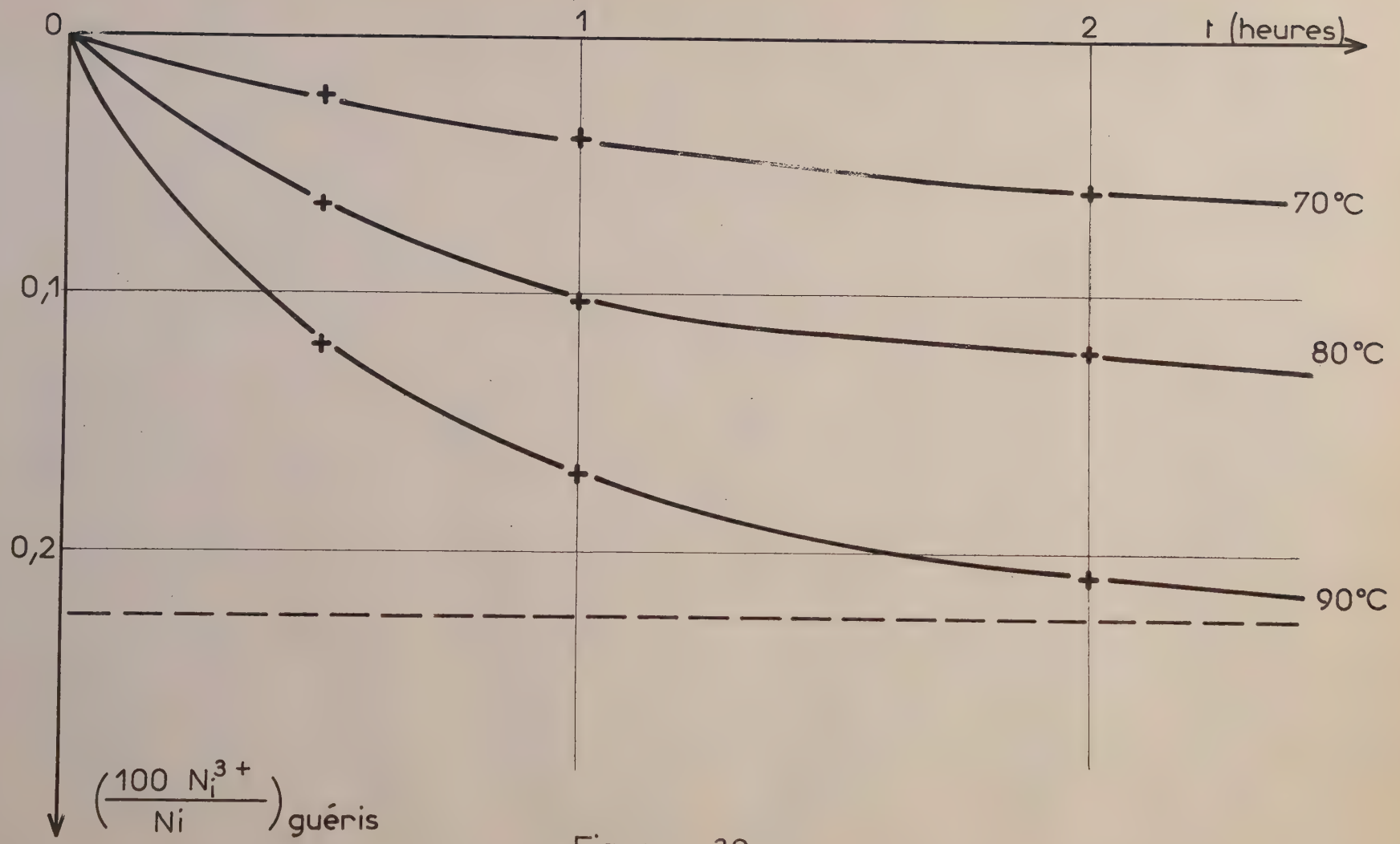

0
1
2
t (heures)
70°C
80°C
90°C
0,1
0,2
$\left(\frac{100\ N_i^{3+}}{Ni}\right)_{guéris}$

Figure 30

Dans toutes les irradiations précédentes, qu'elles soient effectuées à l'air libre ou sous pressions contrôlées d'oxygène, nous avons observé que les défauts créés par irradiation étaient relativement stables, nous avons donc étudié leur guérison.

c) Guérison des défauts créés (pour $NiO_{(340)}$)

L'étude de la cinétique de guérison nous permet de déterminer l'ordre du "processus" de guérison et l'énergie d'activation correspondante.

- Evolution de $(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{guéris}$ en fonction du temps.

Les oxydes irradiés ont subi un traitement isotherme.

On définit le rapport $(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{guéris}$ par la relation:

$$(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{guéris} = (\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.} - (\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{\text{après traitement isotherme}}$$

La figure 30 représente les variations de ce rapport en fonction du temps pour des températures de 70, 80 et 90°C.

- "Ordre du processus de guérison"

Posons :

$$\triangle(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{corr.} = \triangle(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.} - (\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{guéris}$$

La figure 31 donne les variations du logarithme népérien de cette quantité en fonction du temps. Ceci pour les températures 70, 80 et 90°C. Nous obtenons des droites ; l'ordre du processus de guérison est donc un.

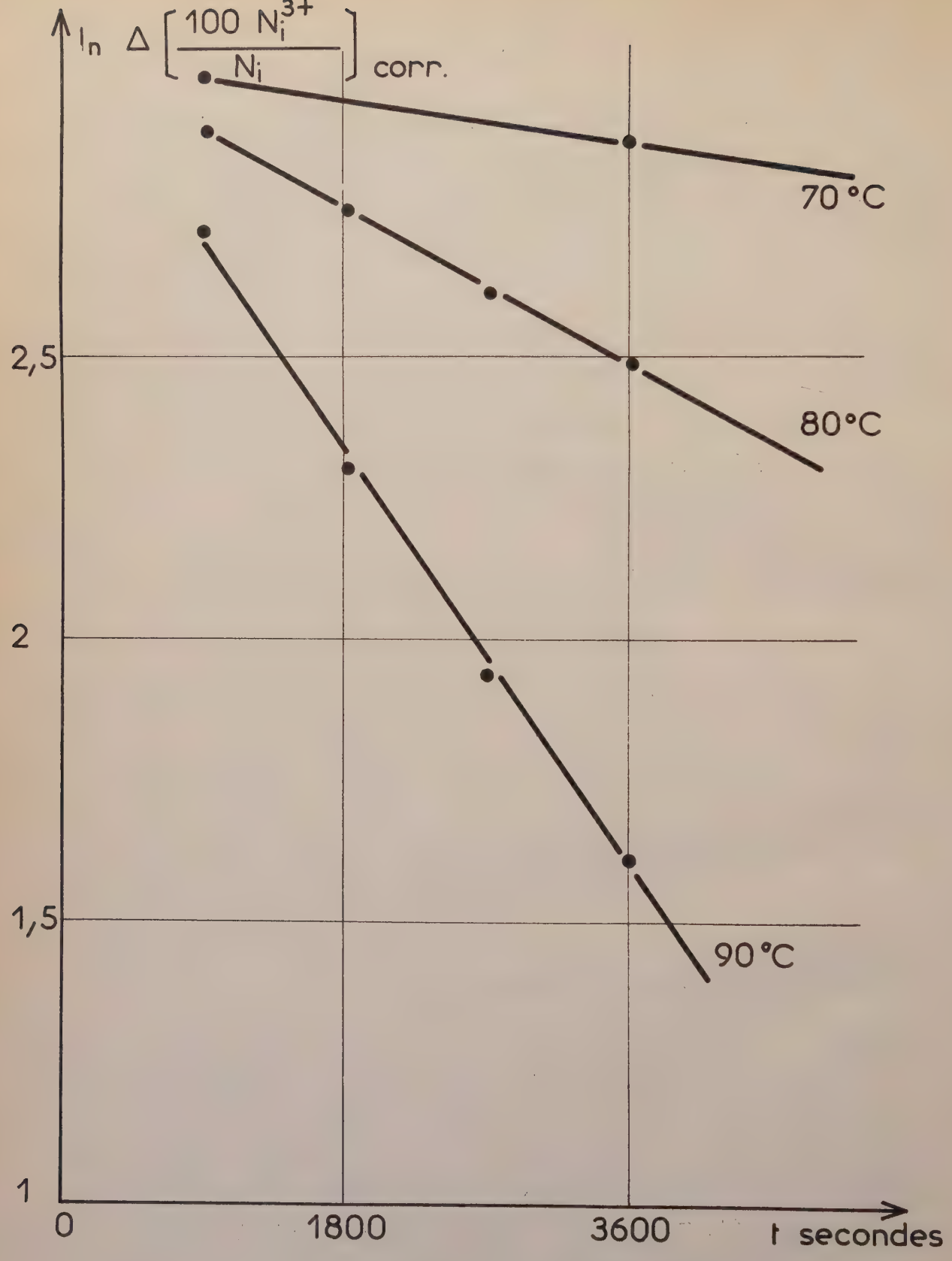


Figure 31

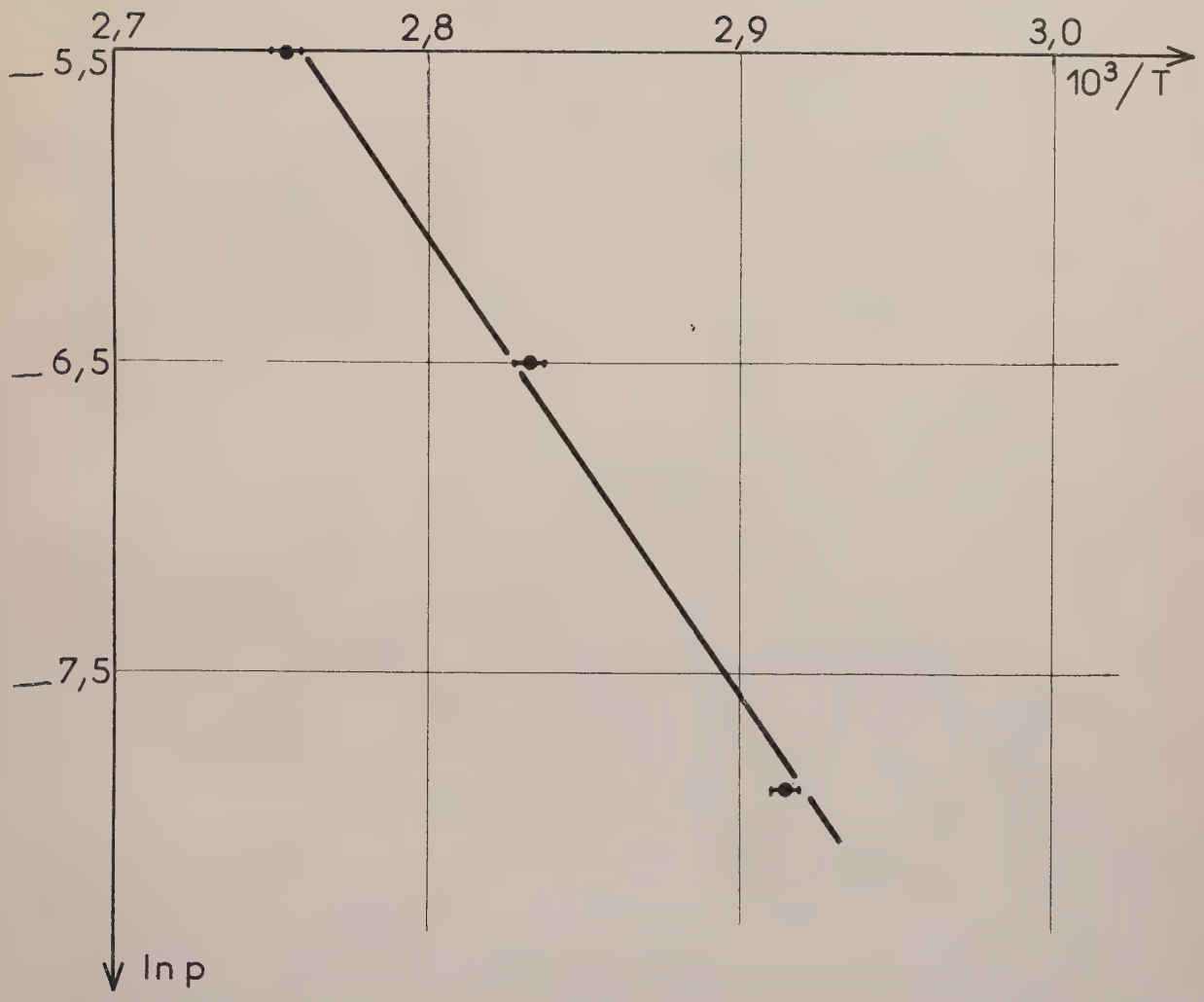


Figure 32

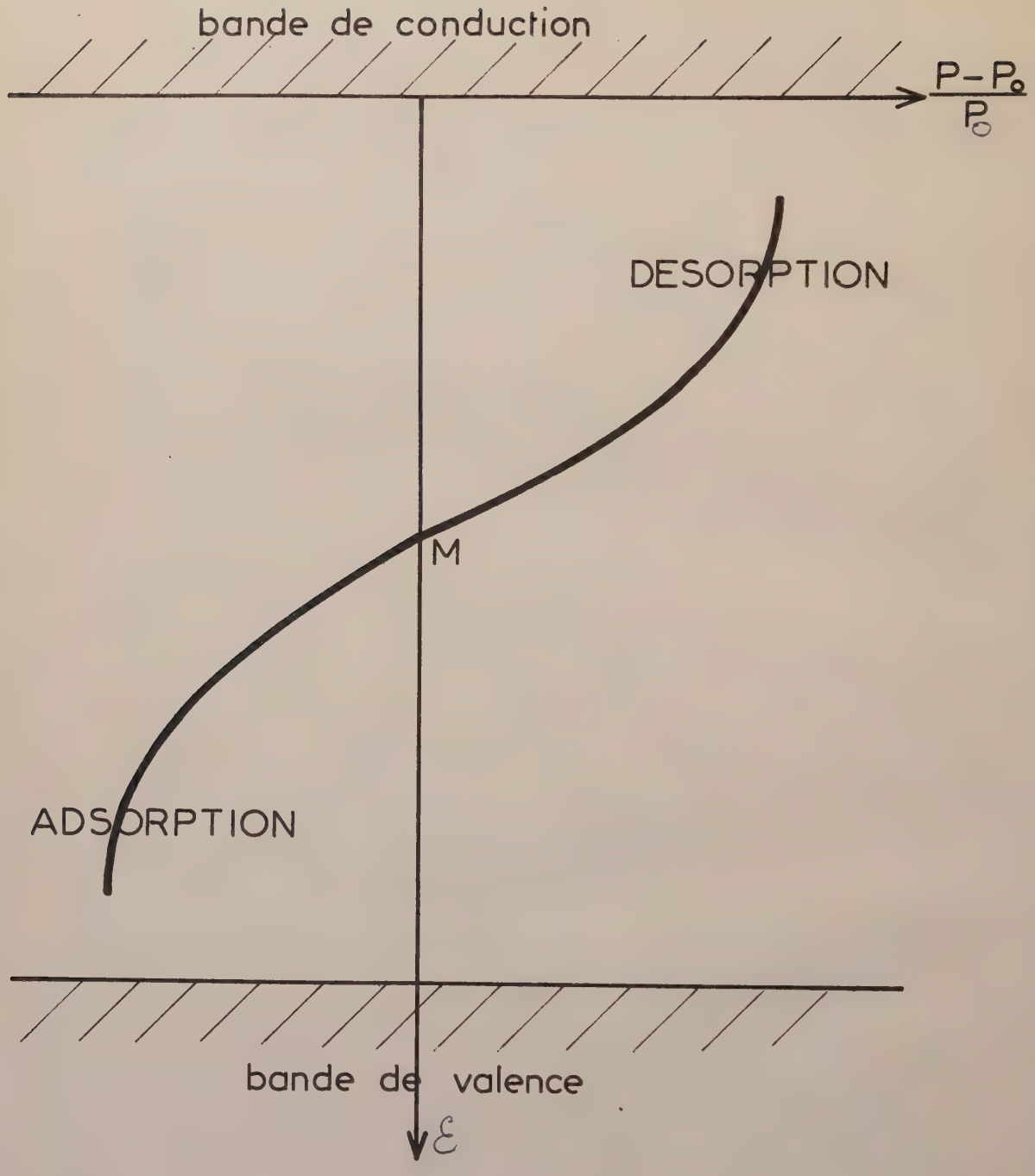

bande de conduction
P-P₀
P₀
DESORPTION
M
ADSORPTION
bande de valence
ℰ

Figure 33

- Energie d'activation

La variation de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, figure 32, p étant la pente des courbes de la figure 31, et T la température absolue du traitement isotherme, nous permet de calculer l'énergie d'activation du "processus de guérison" ; nous trouvons 0,6 eV.

2° - Interprétation et discussion

Les interprétations que nous donnerons seront faites dans le cadre de l'application de la théorie électronique de la catalyse de WOLKENSTEIN au cas des irradiations des solides semi-conducteurs (3)(18). Nous en avons déjà rappelé certains résultats que nous résumons.

La variation du rapport $\frac{P - P_o}{P_o}$ (rapport défini à la page 13), consécutive à l'irradiation, exprimée en fonction de la distance ε du niveau de FERMI à la bande de conduction avant irradiation est représentée dans la figure 33 ; ceci dans le cas de molécules de gaz acceptrices. Le point M est fonction des "conditions" d'irradiation. Les conditions d'irradiation sont différentes si la position du niveau de FERMI sous irradiation varie ; c'est-à-dire si le "degré d'ionisation" créé par le rayonnement change. Le système gaz-solide atteint son état équilibre dès le début de l'irradiation et revient à son état initial dès l'arrêt de l'irradiation, autrement dit, la vitesse d'obtention et de cessation de l'équilibre est infinie.

En conséquence :

- La quantité de gaz chimisorbée par un semi-conducteur irradié dans des conditions définies (point M donné), varie suivant la position du niveau de FERMI avant irradiation.

- Quand sont changées les conditions d'irradiation (point M se déplaçant), la quantité de gaz chimisorbée change même sur un oxyde dont la position du niveau de FERMI est la même.

Nous allons étudier la compatibilité ou le désaccord entre nos résultats et cette théorie.

Ce faisant, nous allons être amenés à discuter des points suivants : la vitesse d'établissement de l'équilibre électronique sous irradiation ; la quantité de gaz chimisorbée en fonction de la position du point M, en fonction de la position du niveau de FERMI avant irradiation, en fonction de la pression sous laquelle se fait l'irradiation ; les processus de guérison des défauts créés.

a) Vitesse d'établissement de l'équilibre électronique sous irradiation

Si la vitesse d'établissement de l'équilibre était infinie, $\Delta(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})$ atteindrait une valeur limite dès le début de l'irradiation. Nous pouvons donc dire, étant donné l'aspect cumulatif du phénomène que la vitesse d'atteinte de l'équilibre sous irradiation est finie alors que la théorie de WOLKENSTEIN suppose implicitement le contraire.

b) Quantité de gaz chimisorbée en fonction des conditions d'irradiation (position du point M)

Rappelons ce que nous avons dit précédemment, que le nombre de cations Ni^{3+} varie dans le même sens que la quantité d'oxygène chimisorbée à la surface du semi-conducteur avec transfert d'électron.

Dans la figure 34, nous avons tracé $\triangle(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.}$ en fonction du temps d'irradiation : nous voyons que $\triangle(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni})_{irr.}$ est plus important dans le cas des rayons X que dans le cas des rayons gamma, bien que les doses reçues par unité de temps et de masse soient du même ordre de grandeur.

Ceci s'explique bien dans le cadre de la théorie énoncée plus haut, en considérant que la position du point M est différente suivant que l'on utilise les rayons X ou les rayons gamma.

En effet, nous savons que les rayons gamma du cobalt 60 intéragissent avec la matière par effet COMPTON alors que les rayons X que nous employons le font par effet photoélectrique ; ce qui entraîne qu'ils sont plus ionisants.

Les parties a) et b) nous amènent à la conclusion suivante : si nous voulons comparer les actions de radiations ionisantes sur des solides au point de vue chimisorption, les variables nécessaires sont les suivantes :

→ dose reçue par unité de temps et de masse (volume)

→ énergie des "particules" constituant le rayonnement

→ temps d'irradiation

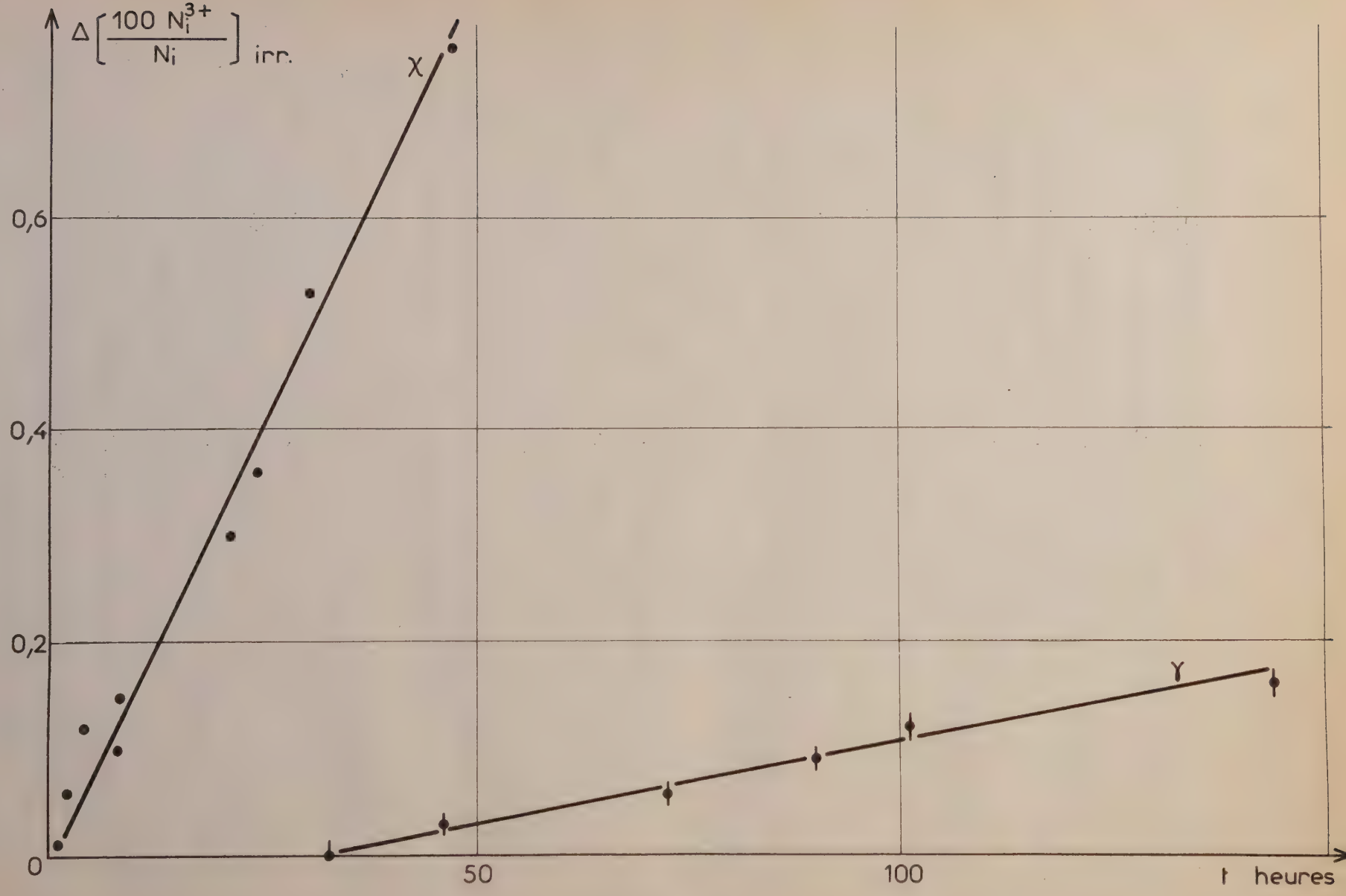

$\Delta\left[\frac{100\ N_i^{3+}}{N_i}\right]$ irr.
X
Y
0,6
0,4
0,2
0
50
100
t heures

Figure 34

En effet, les deux premières variables fixent l'équilibre que l'on peut atteindre, la troisième, la cinétique d'atteinte de cet équilibre.

c) Quantité de gaz chimisorbé en fonction de la position du niveau de FERMI avant irradiation

Nous voyons, dans la figure 29, que la chimisorption d'oxygène sous l'effet de rayonnements (c'est-à-dire l'augmentation du nombre de cations Ni^{3+}) est d'autant plus grande que le niveau de FERMI en surface du semi-conducteur est plus proche de la bande de valence.

En effet :

La courbe I correspond à un oxyde dont $\frac{O}{Ni} = 1,175$

La courbe II correspond à un oxyde dont $\frac{O}{Ni} = 1,115$

La courbe III correspond à un oxyde dont $\frac{O}{Ni} = 1,07$

Et nous savons que la position du niveau de FERMI de l'oxyde de nickel est d'autant plus proche de la bande de valence qu'il est plus loin de la stoechiométrie.

Ceci est tout à fait en accord avec la théorie de WOLKENSTEIN, car, si nous nous rapportons à la figure 33, nous voyons que, pour une position du point M donnée, l'adsorption de molécules acceptrices est d'autant plus grande que la position du niveau de FERMI est plus proche de la bande de valence ; elle peut d'ailleurs s'annuler si le niveau de FERMI est à la hauteur du point M, ce qui est le cas pour nous si $O/Ni < 1,07$.

d) Variation de la quantité de gaz chimisorbée sous irradiation en fonction de la pression d'oxygène.

Nous avons remarqué que le rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$, pour les oxydes dégazés puis laissés sous une pression d'oxygène variant de 10^{-5} à 255 millimètres de mercure, était pratiquement constant.

Si nous relions le rapport $\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}$ au rapport $\frac{O}{Ni}$, c'est-à-dire à la position du niveau de FERMI avant irradiation, nous devrions avoir un $\Delta\left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_{irr.}$ constant pour des pressions d'oxygène variant de 10^{-5} à 255 millimètres de mercure (cf. fig. 1). C'est le cas pour 35,120 et 255 mm de mercure, ce qui est donc en accord avec la théorie de WOLKENSTEIN (18). Cependant, le fait que, pour une pression d'oxygène égale à 10^{-5} millimètre de mercure, nous ayons $\Delta\left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_{irr.} = 0$ n'est pas en contradiction avec celle-ci, en effet, un $\Delta\left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_{irr.}$ est impossible matériellement car, si nous tenons compte du volume de la cellule et de la masse d'oxyde, la pression d'oxygène nécessaire pour obtenir $\Delta\left(\frac{100\ Ni^{3+}}{Ni}\right)_{irr.} = 0,01$ est égale à 3.10^{-1} millimètre de mercure. (précision maximum).

e) Processus de guérison

Contrairement à ce que dit la théorie électronique de la catalyse de WOLKENSTEIN, nous avons observé que le retour après irradiation à l'état d'équilibre avant irradiation n'était pas instantané.

Précisant le phénomène, nous avons trouvé qu'il était du premier ordre cinétique et avait une énergie d'activation égale à 0,6 eV.

3° - Conclusions

Les expériences effectuées ont montré que nous étions en accord avec les applications de la théorie électronique de la catalyse de WOLKENSTEIN en ce qui concerne la modification de l'équilibre de chimisorption consécutif à la variation des conditions d'irradiation (position du point M), soit à celle du niveau de FERMI avant irradiation.

Par contre, nous constatons que l'obtention de l'équilibre de chimisorption sous irradiation ne s'effectue pas avec une vitesse infinie et que le retour à l'état du système avant irradiation n'est pas, non plus, instantané.

-:-:-:-:-:-:-

CONCLUSION GENERALE

-:-:-:-:-

Après avoir fait quelques rappels bibliographiques, où nous avons essayé d'interpréter, dans le cadre de la théorie électronique de la catalyse de WOLKENSTEIN, certains résultats concernant les irradiations de solides semi-conducteurs, nous avons constaté la nécessité de connaître divers caractères physicochimiques de ces solides. Parmi ceux-ci, étant donné l'orientation que nous voulions donner à nos travaux, à savoir l'étude de la modification des propriétés chimisorptives de l'oxyde de nickel par irradiation, le dosage des cations Ni^{3+} de l'oxyde avait une grande importance.

Les résultats relatifs à l'ensemble de ces mesures physicochimiques nous ont montré une évolution très rapide de toutes les propriétés envisagées de 300 à 450°C, celle-ci étant beaucoup plus lente par la suite.

Ces études nous ont notamment amenés à nous pencher sur le problème du "dosage" des cations Ni^{3+} à la surface de l'oxyde donc de l'oxygène chimisorbé avec échange d'électron avec le réseau. Ayant obtenu les données nécessaires à la connaissance de nos oxydes de nickel, nous avons ensuite abordé le problème de la modification des propriétés chimi-

sorptives consécutives à une irradiation par les rayons gamma ou les rayons X. Nous l'avons fait en étudiant la variation du nombre de cations Ni^{3+} à la surface de l'oxyde, donc de la quantité d'oxygène chimisorbée avec échange d'électron avec le réseau.

Les résultats devant être expliqués dans le cadre de la théorie électronique de la catalyse, nous avons pris en considération :

- la nature du rayonnement
- la non-stoechiométrie et les propriétés électroniques du solide
- le temps d'irradiation et la durée de vie des défauts créés.

ce qui nous a amenés aux points d'accord et de désaccord suivants avec la théorie de WOLKENSTEIN :

- la quantité d'oxygène chimisorbée est bien fonction, à dose égale (par unité de temps et de masse), de la nature du rayonnement utilisé ; elle est beaucoup plus importante dans le cas d'une irradiation par les rayons X que dans le cas d'une irradiation par les rayons gamma.

- la quantité d'oxygène chimisorbée sous irradiation est bien, pour une radiation donnée, reliée à la non-stoechiométrie de l'oxyde, donc à la position de son niveau de FERMI. Plus ce dernier est proche de la bande de valence, plus cette quantité est importante.

- Par contre, l'équilibre sous irradiation n'est pas instantané, ainsi que le retour à l'état avant irradiation une fois que celle-ci cesse.

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-

1 - P. W. SELWOOD - J. Amer. Chem. Soc. 79, 3346 et 4637 (1957)

2 - A. A. BALANDIN et BRUSSOW - Z. Phys. Chem. B 34, 96 (1936)

3 - Th. WOLKENSTEIN - Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs, Masson - Paris (1961)

4 - Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, New York, 7, 421 et 615 (1956)

5 - P. B. WEISZ et E. W. SWEGLER - J. Chem. Phys. 23, 1567 (1955)

6 - R. COEKELBERG, A. CRUCQ et A. FRENNET - Adv. in cat. 13, 97 (1962)

7 - G. DALMAI, B. IMELIK et M. SEGUIN - J. Chim. Phys. 58, 292 (1961)

8 - M. BOURY - Thèse Lyon (1965), n° 208

9 - E. A. MASON, R. C. REID et N. J. STEVENS - The effect of electron irradiation, prior to the reaction, on the activity of a semi-conductor catalyst - NOY 9217, category N° UC-23. Isotopes Industrial Technology, TID-4500 16ème édition (1961)

10 - E. H. TAYLOR et J. A. WETHINGTON - J. Amer. Chem. Soc. 76, 971 (1954)

11 - J. C. DRAN - Rapport CEA, R 2604 (1964)

12 - L. BENES et L. STOICA - Rev. Roum. Phys. 10, 8, 823 (1965)

13 - C. BARTER et G. B. WAGNER - J. Phys. Chem. 68, 2381 (1964)

14 - M. BOURY, G. DALMAI, B. IMELIK et M. PRETTRE - J. Chim. Phys. 63, 611 (1966)

15 - E. H. TAYLOR et H. W. KOHN - J. Amer. Chem. Soc. 79, 252 (1957)

H. W. KOHN et E. H. TAYLOR - J. Phys. Chem. 63, 500 (1959)

16 - H. W. KOHN et E. H. TAYLOR - J. Phys. Chem. 63, 966 (1959)

17 - L. R. STEELE et W. H. CROPPER - J. of Cat. 6, 141 (1966)

18 - Th. WOLKENSTEIN - Disc. Farad. Soc. 31, 209 (1961)

19 - M. SPIVACK, W. H. CROPPER et J. S. DRANOFF - Int. J. of App. Rad. and isotopes 18, 145 (1967)

20 - M. NACHMAN, I. MAXIM et T. BRAUN - J. Phys. Chem. Solids 20, 307 (1961)

21 - T. I. BARRY - 2ème Congrès Int. Catalyse papier n° 70 Paris 1960 - (Technip 1961)

22 - Y. FUJITA et T. KWAN - Bull. Chem. Soc. Japan 31, 379 (1958)

23 - A. TERENIN et Yu. SOLONITZIN - Disc. Farad. Soc. Japan 28, 28 (1959)

24 - P. CHANDRA et V. B. TARE - Indian J. of Pure App. Phys. 5 (7), 271 (1967)

25 - I. MAXIM et T. BRAUN - J. Phys. Chem. Solids 24, 537 (1963)

26 - T. YAMASHINA et M. SANO - Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1801 (1965)

27 - M. T. SIMMAD, R. SMOLUCHOWSKY et A. SPILNERS - J. App. Phys. 29, 1630 (1958)

28 - T. YAMASHINA et T. NAGAMATSUYA - J. of the Soc. of materials science Japan 15, (150), 146, (1966)

29 - R. FRETY - Thèse Lyon (1967) n° 244

30 - BRUNAUER, EMMET et TELLER - J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)

31 - E. P. BARRETT, L. G. JOYNER et P. P. HALENDA - J. Amer. Soc. 73, 373 (1951)

32 - R. MONTARNAL - J. Physique, 14, 732 (1953)

33 - C. PIERCE - J. Phys. Chem. 57, 149 (1953)

34 - G. HALSEY - J. Chem. Phys. 16, 931 (1948)

35 - B. C. LIPPENS - Thèse Technische Hogeschool, Delft (1961)

36 - D. DOLLIMORE et G. R. HEAL - J. App. Chem. 14, 109 (1964)

37 - R. W. CRANSTON et F. A. INKLEY - Adv. in Cat. 9, 143 (1957)

38 - C. CLEMENT, R. MONTARNAL et P. TRAMBOUZE - Rev. Inst. Franc. Petrole, Ann. Combustibles Liquides 17, 558 (1962)

39 - G. EMIG et H. HOFFMANN - J. of Cat. 8, (3), 303 (1967)

40 - J. DEREN, J. HABER - J. Chem. Analit. 6, 659 (1961)

41 - G. JANDER et K. F. JAHR - Massanalyse, Bd. 1, s. 89 Berlin (1940)

42 - P. C. GRAVELLE, G. EL-SHOBAKY, H. URBAIN - C.R. Acad. Sc. 262, 549 (1966)

43 - C. W. FOULK, A. T. BAWDEN - J. Amer. Chem. Soc. 48, 2045 (1926)

44 - G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON - Les réactions électrochimiques (Masson), Paris (1959) p. 204

45 - G. BLIZNAKOV, MEHANDJIEV D. et F. ELAZAROVA - C. R. Acad. Bulg. Sc. 19 (5), 385 (1966)

46 - H. FRICKE et S. MORSE - Amer. J. Roentgenol 18, 430 (1927)

H. FRICKE et S. MORSE - Phil. Magaz 7, 129 (1929)

H. FRICKE et E. J. HART - J. Chem. Phys. 3, 60 (1935)

47 - J. FRANCOIS-ROSSETTI et B. IMELIK - J. Chim. Phys. 51 451 (1954)

48 - H. HELESCHEWITZ - Thèse Bordeaux n° 415 p. 18 (1966)

-:-:-:-:-:-:-

DEUXIEME SUJET DE THESE

Propositions données par la Faculté

LE TEMPS ATOMIQUE

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1968

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le 1968

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le 1968

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J.-BRUN